

UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO



CAMPUS GUANAJUATO

DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

POSGRADO EN QUÍMICA

“APLICACIÓN DE PROCESOS ELECTROQUÍMICOS DE
OXIDACIÓN AVANZADA PARA DEGRADAR COMPUESTOS
DE LA INDUSTRIA FARMACÉUTICA DISUELTOS EN AGUA”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA

MARÍA FERNANDA GARCÍA MONTOYA

GUANAJUATO, GTO., 2 DE DICIEMBRE DEL 2013

A QUIEN CORRESPONDA:

Por medio de la presente, me responsabilizo de la autenticidad y la originalidad del presente trabajo de investigación titulado “**Aplicación de procesos electroquímicos para degradar compuestos de la industria farmacéutica disueltos en agua**” Realizado por Q. María Fernanda García Montoya, para obtener el título de Maestro en Ciencias, en las instalaciones de la División de Ciencias Naturales y Exactas, Departamento de Química, Unidad Pueblito de Rocha, Guanajuato, Gto., y también en el Centro de Innovación Aplicada a Tecnologías Competitivas (CIATEC) En Omega 201, Fracc. Industrial Delta, León, Gto.

Asesor y Director interno (UG)

Dra. Silvia Gutiérrez Granados

Asesor y Co-Director externo (CIATEC.)

Dr. Juan Manuel Peralta Hernández

Miembros del H. Jurado del Examen Profesional para obtener el título de MAESTRO EN CIENCIAS, presenta la Q. María Fernanda García Montoya

PRESIDENTE

Dr. José Luis Nava Montes de Oca

SECRETARIO

Dr. Alejandro Alatorre Ordáz

VOCAL

Dr. Carlos Ponce de León Albarrán

SUPLENTE

Dr. Eloy Isaraín Chávez Guerrero

Guanajuato, Gto., 2 de diciembre de 2013

Dedicada esta tesis a la luz de mi vida estos últimos años

Mateo, Braulio, Iker y Leonel

ÍNDICE

TABLAS Y FIGURAS	8
LISTAS LISTA DE ABREVIATURAS Y GLOSARIO DE TERMINOS	12
RESUMEN	14
INTRODUCCIÓN	15
CAPÍTULO 1. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA EN EFLUENTES FARMACÉUTICOS	
1.1 Contaminantes emergentes	17
1.2 Procesos de oxidación avanzada (POAs)	18
1.3 Procesos electroquímicos de oxidación avanzada (PEOAs)	19
1.4 Oxidación anódica (OA)	22
1.5 Materiales anódicos para degradación de contaminantes orgánicos, propiedades del BDD	23
1.6 El BDD en la oxidación anódica	25
1.7 Sistema Electro Fenton (EF)	26
1.8 Generación homogénea de °OH	29
1.9 Paracetamol	30
1.10 Diclofenaco	35
1.11 Hipótesis	37
1.12 Objetivo General	37
1.13 Objetivos Particulares	38
1.14 Bibliografía	38

CAPÍTULO 2. DEGRADACIÓN DE LOS FÁRMACOS DE ESTUDIO VÍA OXIDACIÓN ANÓDICA

2.1 Introducción.....	43
2.2 Sección experimental de OA	43
2.2.1 Reactivos de uso en OA	43
2.2.2 Sistema electrolítico empleado en OA	44
2.2.3 Condiciones de electrólisis en OA	47
2.3 Muestreo en OA del paracetamol.....	48
2.4 Resultados experimentales de la degradación de paracetamol en OA	48
2.4.1 Degradación de paracetamol por OA , monitoreo mediante UV-Vis.....	48
2.4.2 Seguimiento de la degradación del paracetamol mediante reactivo de Tollens....	52
2.4.3 Cuantificación UV-Vis de <i>p</i> -benzoquinona.....	55
2.4.4 Detección de paracetamol con FeCl ₃	59
2.4.5 Análisis de la mineralización de paracetamol mediante TOC.....	61
2.5 Cálculos de consumo energético en OA del paracetamol.....	65
2.6 Eficiencia de corriente de mineralización en OA del paracetamol.....	67
2.7 Resultados experimentales en la degradación de diclofenaco vía OA	71
2.7.1 Monitoreo del pH en OA del diclofenaco.....	72
2.7.2. Cuantificación de nitratos vía UV-Vis, monitoreo de degradación de diclofenaco	74
2.7.3 Degradación del diclofenaco vía OA , abatimiento del TOC.....	76
2.7.4 Consumo energético de la degradación del diclofenaco.....	79
2.7.5 Eficiencia en la corriente de mineralización del diclofenaco en OA	81
2.8 Conclusiones parciales en OA	84
2.8.1 Conclusiones de OA del paracetamol.....	84

2.8.2 Conclusiones de diclofenaco en OA	84
2.9 Bibliografía.....	85

CAPÍTULO 3, DEGRADACIÓN VÍA ELECTRO FENTON

3.1 Introducción.....	87
3.2 Sección experimental en EF	88
3.2.1 Reactivos empleados en EF	88
3.2.2 Condiciones de análisis en EF	88
3.2.3 Métodos analíticos utilizados en el proceso EF	90
3.3 Sistema EF	90
3.4 Resultados del EF del paracetamol.....	91
3.4.1 Electrogenación de H ₂ O ₂	92
3.4.2 Degradación de paracetamol vía EF	93
3.4.3 Regeneración del catalizador de hierro (II) en EF	95
3.4.4 Seguimiento de la degradación con EF del paracetamol en UV-Vis.....	96
3.4.5 Detección de subproductos de degradación del paracetamol vía EF mediante reactivo de Tollens.....	97
3.4.6 Determinación de la presencia de paracetamol con FeCl ₃ en el proceso EF	99
3.4.7 Abatimiento del TOC vía EF	100
3.5 Consumo energético en la degradación del paracetamol vía EF	101
3.6 Eficiencia de mineralización del paracetamol vía EF	103
3.7 Conclusiones del proceso EF del paracetamol.....	106
3.8 Bibliografía.....	106

CAPÍTULO 4 CONCLUSIONES GENERALES.....	107
4.1. Conclusiones generales en oxidación anódica.....	107
4.2 Conclusiones generales sobre EF	108
4.3. Perspectivas de trabajo.....	109

ANEXOS

Reactivo de Tollens.....	110
Cuantificación UV-Vis de <i>p</i> -benzoquinona.....	112
Determinación de hierro en solución.....	114
Cuantificación UV-Vis de nitratos.....	117

TABLAS Y FIGURAS

Tablas

Tabla 1. Potenciales de Oxidación (E°) de varias especies.....	18
Tabla 2. Técnicas más comunes evaluadas de POAs en el tratamiento de aguas residuales.....	19
Tabla 3. Algunos compuestos orgánicos oxidados con BDD.....	25
Tabla 4. Compuestos intermediarios resultantes de la degradación del paracetamol.....	50
Tabla 5. Cuantificación de <i>p</i> -benzoquinona en OA del paracetamol.....	58
Tabla 6. Productos procedentes de la oxidación de la <i>p</i> -benzoquinona.....	58
Tabla 7. Consumo energético en OA de paracetamol.....	66
Tabla 8. Valores reportados en OA de paracetamol por otros autores.....	70
Tabla 9. Consumo energético de la degradación del paracetamol proceso EF.....	78
Tabla 10. Valores reportados en OA de diclofenaco por otros autores.....	83
Tabla 11. Consumo energético en la degradación de paracetamol proceso EF....	101
Tabla 12. Valores reportados en EF de paracetamol por otros autores.....	104

Figuras

Figura 1. Clasificación de las metodologías PEOAs para tratamiento de efluentes.....	20
Figura 2. Esquema de degradación de electrólisis directa.....	21
Figura 3. Esquema de degradación de electrólisis indirecta.....	21

Figura 4. Clasificación de los materiales anódicos.....	24
Figura 5. Estructura química del paracetamol.....	31
Figura 6. Reacción de oxidación de paracetamol a NAPQUI.....	31
Figura 7. Esquema de oxidación de compuestos orgánicos, simultánea a la producción electroquímica de oxígeno tanto en electrodos activos y no activos.....	33
Figura 8. Mecanismo propuesto para la deciclación y oxidación del paracetamol vía UV/TiO ₂	35
Figura 9. Estructura química del diclofenaco.....	36
Figura 10. Esquema del sistema electrolítico empleado en la degradación de los fármacos de interés.....	44
Figura 11. Componentes de la celda electrolítica tipo filtro prensa en OA, con ánodo de BDD y cátodo de acero inoxidable.....	45
Figura 12. Esquema de circulación del efluente dentro de la celda electrolítica.....	46
Figura 13. Espectros UV-Vis obtenidos de la oxidación anódica de 50 ppm de paracetamol en 0,05 M de Na ₂ SO ₄ a 300 mA cm ⁻² sin regulación del pH, empleando ánodo de BDD en celda de flujo continuo tipo filtro prensa.....	49
Figura 14. Mecanismo de degradación de paracetamol propuesto por Moctezuma y col.....	51
Figura 15. Productos probados con reactivos de Tollens.....	53
Figura 16. Muestras de OA sometidas al reactivo de Tollens.....	54
Figura 17. Reacción de seguimiento de la <i>p</i> -benzquinona en UV-Vis.....	56
Figura 18. Espectros de absorción de <i>p</i> -benzoquinona a baja concentración, en Na ₂ SO ₄ 0,05M.....	57
Figura 19. Curva de calibración de <i>p</i> -benzoquinona, en Na ₂ SO ₄ en 0,05 M.....	57
Figura 20. Detección de paracetamol durante la OA con FeCl ₃	60
Figura 21. Abatimiento del TOC contra el tiempo en oxidación anódica, en la degradación de 50 ppm de paracetamol en 0,05 M de Na ₂ SO ₄ empleando ánodo de BDD, en celda de flujo continuo tipo filtro prensa.....	62

Figura 22. Abatimiento del TOC del paracetamol contra el tiempo en oxidación anódica, en la degradación de 100 ppm de paracetamol en 0,05 M de Na ₂ SO ₄ empleando ánodo de BDD, en celda de flujo continuo tipo filtro prensa.....	63
Figura 23. Porcentaje de eficiencia de corriente de mineralización contra la carga impuesta en oxidación anódica, en la degradación de 50 ppm de paracetamol en 0,05 M de Na ₂ SO ₄ empleando ánodo de BDD, en celda de flujo continuo tipo filtro prensa.....	68
Figura 24. Porcentaje de eficiencia de corriente de mineralización contra la carga impuesta en oxidación anódica, en la degradación de 100 ppm de paracetamol en 0,05 M de Na ₂ SO ₄ empleando ánodo de BDD, en celda de flujo continuo tipo filtro prensa.....	69
Figura 25. Formación de la especie electroactiva del diclofenaco.....	72
Figura 26. Monitoreo del pH contra el tiempo en oxidación anódica, en la degradación de 50 ppm de diclofenaco en 0,05 M de Na ₂ SO ₄ a J = 400 mA cm ⁻² , sin regulación del pH, empleando ánodo de BDD, en celda de flujo continuo tipo filtro prensa.....	73
Figura 27. Mecanismo de degradación del diclofenaco vía OA con BDD.....	74
Figura 28. Cuantificación de la formación de nitratos contra el tiempo en oxidación anódica, en la degradación de 50 ppm de diclofenaco en 0,05 M de Na ₂ SO ₄ a J = 400 mA cm ⁻² , sin regulación del pH, empleando ánodo de BDD, en celda de flujo continuo tipo filtro prensa.....	75
Figura 29. Abatimiento del TOC contra el tiempo en oxidación anódica, en la degradación de 50 ppm de diclofenaco en 0,05 M de Na ₂ SO ₄ empleando ánodo de BDD, en celda de flujo continuo tipo filtro prensa.....	76
Figura 30. Abatimiento del TOC contra el tiempo en oxidación anódica, en la degradación de 100 ppm de diclofenaco en 0,05 M de Na ₂ SO ₄ empleando ánodo de BDD, en celda de flujo continuo tipo filtro prensa.....	77
Figura 31. Porcentaje de eficiencia de corriente de mineralización contra la carga impuesta en oxidación anódica, en la degradación de 50 ppm de diclofenaco en 0,05 M de Na ₂ SO ₄	81
Figura 32. Porcentaje de eficiencia de corriente de mineralización contra la carga impuesta en oxidación anódica, en la degradación de 100 ppm de diclofenaco en 0,05 M de Na ₂ SO ₄ empleando ánodo de BDD, en celda de flujo continuo tipo filtro prensa.....	82
Figura 33. Diagrama de Pourbaix (E° vs pH) del hierro.....	89

Figura 34. Electrogeneración de H_2O_2 contra el tiempo de electrólisis en 0,05 M de Na_2SO_4 a $J = 31 \text{ mA cm}^{-2}$ a pH 3 empleando ánodo y cátodo de BDD, en celda de flujo continuo tipo filtro prensa.....	92
Figura 35. Soluciones de paracetamol degradadas vía EF	94
Figura 36. Regeneración del catalizador de EF mediante la reducción de Fe^{+3} a Fe^{+2} contra el tiempo de electrolisis en 0,05 M de Na_2SO_4 a $J = 31 \text{ mA cm}^{-2}$ a pH 3 empleando ánodo y cátodo de BDD, en celda de flujo continuo tipo filtro prensa.....	96
Figura 37. Espectros UV-Vis obtenidos en el proceso EF de 50 ppm de paracetamol en 0,05 M de Na_2SO_4 a 300 mA cm^{-2} a pH 3, empleando ánodo y cátodo de BDD en celda de flujo continuo tipo filtro prensa.....	96
Figura 38. Aplicación del reactivo de Tollens a muestras de proceso EF	98
Figura 39. Imágenes de la de paracetamol con $FeCl_3$ en el proceso EF	99
Figura 40. Variación del TOC en función del tiempo en la degradación de 50 y 100 ppm de paracetamol por EF	100
Figura 41. Porcentaje de eficiencia de corriente de mineralización contra la carga impuesta en electro-Fenton, en 0,05 M de Na_2SO_4 a pH 3 empleando ánodo y cátodo de BDD, en celda de flujo continuo tipo filtro prensa.....	103
Figura 42. Curva de calibración de cuantificación de nitratos.....	120

LISTA DE ABREVIATURAS Y GLOSARIO DE TERMINOS

Abreviatura	Significado
POAs	Procesos de oxidación avanzada
$^{\circ}\text{OH}$	Radical hidroxilo
PEOAs	Procesos electroquímicos de oxidación avanzada
OA	Oxidación anódica
BDD	Diamante dopado con boro
EF	Electro Fenton
ENH	Electrodo normal de hidrógeno
Pa	Paracetamol
Dic	Diclofenaco
SCE	Electrodo saturado de Calomel
AINEs	Antiinflamatorio no esteroideos
Ppm	Partes por millón (mgL^{-1})
Rx.	Reacción
NAPQI	N-acetil <i>p</i> -benzoquinona
J	Densidad de corriente (mA cm^{-2})
UV-Vis	Espectroscopia ultravioleta visible
TOC	Total Orgnic Carbon (siglas en inglés de Carbono orgánico total)

C_{EM}	Consumo energético (KWh m^{-3})
E_{cell}	Tensión de celda que registra la fuente de poder (V)
I	Corriente aplicada a la celda (A)
V_s	Volumen de la solución (L)
CE_{TOC}	Consumo energético por unidad de masa de TOC (kWh(gTOC $^{-1}$))
TOC_{exp}	Contenido de TOC en solución un tiempo determinado (gcm $^{-3}$)
EC	Electricidad consumida (Wh)
A_e	Área electródica activa (m 2)
H	Eficiencia de degradación (%)
TOC_0	Carbono orgánico inicial (mgL $^{-1}$)
TOC_f	Carbono orgánico final (mgL $^{-1}$)
MCE	Eficiencia de corriente de mineralización (%)
F	Constante de Faraday (96487 Cmol $^{-1}$)
ΔTOC_{exp}	Variación del TOC entre el inicial y el final (mgL $^{-1}$)
T	Tiempo (h)
Q	Carga impuesta al sistema (Q= AhL $^{-1}$)
pKa	Constante del producto de acidez

RESUMEN

Los contaminantes emergentes son sustancias de origen antropogénico presentes en medio acuoso y que con el paso del tiempo pueden acumularse en los mantos acuíferos, tanto en aguas superficiales, como profundas. Estos contaminantes han despertado el interés de investigadores y tecnólogos debido a los potenciales efectos negativos, que aún se encuentran en investigación, que pueden presentar dichas sustancias en el ecosistema donde se encuentren, los organismos que interactúan en el mismo, así como en la salud humana.

El tratamiento de dichos efluentes se ha reportado mediante diversas técnicas como son los tratamientos biológicos, los tratamientos químicos y los procesos electroquímicos, que se presentan como alternativas viables para estudio y posibles soluciones de esta problemática.

Es por esto que el presente trabajo se reportan los resultados del tratamiento sobre dos muestras sintéticas de fármacos por separado, paracetamol y diclofenaco en medio acuoso, en una celda de flujo continuo tipo prensa, mediante dos técnicas electroquímicas, como son la oxidación anódica y el método electro-Fenton.

Se estudian los parámetros electroquímicos para el tratamiento de los efluentes de paracetamol y diclofenaco mediante oxidación anódica y electro-Fenton, como es la densidad de corriente empleada al sistema.

Los resultados encontrados demuestran que para el caso del paracetamol el proceso electro-Fenton es más eficiente para la degradación (79%) de este fármaco que en la oxidación anódica (40%). Por su parte, para el diclofenaco, la técnica de oxidación anódica muestra buena eficiencia de degradación a densidades de corriente altas (80%).

INTRODUCCIÓN

Se realizó el tratamiento de dos muestras sintéticas de paracetamol y diclofenaco por separado mediante dos procesos electroquímicos de oxidación avanzada (PEOAs) distintos, como son la oxidación anódica y el proceso electro-Fenton. Para este fin, se analizaron algunos parámetros que pueden tener un efecto marcado en la eficiencia de la degradación, como son la concentración del fármaco presente y la densidad de corriente aplicada al sistema electroquímico.

Por lo que el objetivo general de este trabajo fue desarrollar una metodología de degradación de paracetamol y diclofenaco basado en el uso de PEOAs, como lo son oxidación anódica y electro-Fenton.

Además de los siguientes por objetivos específicos:

- 1) Realizar la degradación del paracetamol por oxidación anódica y por electro-Fenton.
- 2) Llevar a cabo la degradación del diclofenaco por oxidación anódica.

El presente trabajo está organizado en cuatro capítulos los cuales se describen brevemente a continuación.

En el capítulo 1, se describe el concepto de contaminantes emergentes, y sus características principales. Además de los tratamientos que hay para los mismos haciendo énfasis en los PEOAs. Se describe los conceptos de oxidación anódica y el proceso electro-Fenton. Así como la selección del material electródico adecuado para llevar a cabo una eficaz generación de los radicales $^{\circ}\text{OH}$, especie activa que en ambos procesos lleva acabo la degradación de los fármacos en cuestión. Finalmente, este capítulo aborda la descripción del paracetamol y el diclofenaco, tanto sus propiedades químicas, médicas, su uso y producción en el mundo.

En el capítulo 2, se abordan la oxidación anódica, los detalles experimentales y las condiciones de electrólisis. Los procedimientos utilizados para el seguimiento de la

degradación, así como los resultados derivados de la oxidación anódica de ambos fármacos. Así como también se muestran los cálculos de eficiencia de degradación de acuerdo a las condiciones seleccionadas de electrólisis.

El capítulo 3 muestra lo que es referente al proceso electro-Fenton, describiendo sus parámetros experimentales, así como los resultados obtenidos de este proceso. De igual manera, se muestran los cálculos de eficiencia de degradación de acuerdo a las condiciones de electrólisis.

Finalmente en el capítulo 4 se exponen las conclusiones derivadas de la degradación de los fármacos de interés, mediante los PEOAs oxidación anódica y electro-Fenton.

CAPÍTULO 1. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA EN EFLUENTES FARMACÉUTICOS

1.1 Contaminantes emergentes

En la actualidad existe preocupación por la calidad del agua presente en los mantos acuíferos y en su potencial efecto sobre las especies vivas, en especial el ser humano. Por lo que se ha acuñado el término de contaminantes emergentes para designar a aquellas sustancias de origen químico orgánico sintético disueltas en agua, las cuales se encuentran en el orden de los $\text{ngL}^{-1} \sim \text{mgL}^{-1}$ y que aún no se han investigado en su totalidad los efectos potenciales estas sustancias a la salud y al equilibrio de los ecosistemas acuáticos. El origen principal de estos contaminantes es resultado de la actividad industrial y antropogénica, debido a las descargas de efluentes con contenido de dichos contaminantes. Dentro de estas sustancias se encuentran algunos pesticidas, compuestos de origen farmacéutico, como lo son los antiinflamatorio no esteroideos (AINEs), antibióticos, antiepilépticos, hormonas sintéticas, productos veterinarios, drogas de uso ilícito, productos de cuidado personal, surfactantes, entre otros productos. [1, 2].

Se cuentan actualmente ya con estudios de contaminantes emergentes que han mostrado actividad toxica en distintos organismos a diferente nivel, por citar algunos pocos ejemplos: Se ha encontrado que algunas microalgas y cianobacterias expuestas a antibacteriales derivados de fluoroquinolonas, a concentraciones de 2 mgL^{-1} durante largo tiempo, presentan inhibición de la enzima ADN girasa [3]. Al igual que a los compuestos derivados de sulfoamida ocasionan en estos organismos inhibición de la síntesis de ácido fólico [4], por mencionar solo algunos efectos.

Otro ejemplo en un nivel superior de organismo, se ha encontrado que la metil testosterona que afecta a los peces a nivel de transcripción de genes, manifestándose en un descenso de fecundidad, en especial a la especie *Carassius carassius* que es sensible a este esteroide a concentraciones menores a $10,0 \text{ ngL}^{-1}$ [5]. Mientras que el 17β -oestradiol ocasiona estragos en la especie *Oryzias latipes* en exposiciones de $10,0 \text{ ngL}^{-1}$ inhibe la ovulación. Estos efectos constituyen una baja en la fertilidad en los peces [6].

Después de mencionar estos ejemplos, se debe agregar que los contaminantes emergentes, son resistentes a la biodegradación y son bio acumulables, por lo que

pueden convertirse en un problema de salud, debido a se pueden desarrollar problemas de toxicidad, virtualmente a cualquier jerarquía biológica a largo plazo, ya que no son susceptibles a los tratamientos de descontaminación convencionales [7], por lo que dichas sustancias se pueden concentrar, tanto en mantos acuíferos, como en efluentes residuales.

La reutilización de los recursos hídricos a partir de las aguas residuales es posible mediante el tratamiento de las mismas, eliminando los contaminantes emergentes del agua. Algunas vías de tratamiento de dichos contaminantes son tratamientos biológicos [8], la oxidación química [9] y los procesos de oxidación avanzada [10].

1.2 Procesos de oxidación avanzada (POAs)

Se definen como POAs aquellas reacciones que tienen por objetivo la generación y aplicación de especies altamente oxidables (Tabla 1), como el radical hidroxilo ($^{\circ}\text{OH}$), el cual tiene un alto potencial de oxidación 2,8 V vs ENH [11]. Siendo posible generarlo mediante distintas vías, como lo son: la química [12], fotoquímica [13] y la electroquímica [14]. Cuando los $^{\circ}\text{OH}$ son generados en suficiente cantidad pueden ser empleados en la purificación del agua, debido a que el radical hidroxilo se caracteriza por ser no selectivo, propiedad que lo hace una especie útil para su el tratamiento de efluentes con bajo contenido de contaminantes orgánicos mediante su oxidación a moléculas menos complejas e intermedios menos perjudiciales. Cabe mencionar que algunas moléculas orgánicas de bajo peso molecular, al no poseer una estructura de cadena larga con varios enlaces insaturados no son susceptibles a la oxidación con el radical hidroxilo, como lo son los ácidos acético, maléico y oxálico, la acetona, el cloroformo y el tetracloroetano [15].

Es por esto, que los POAs se presentan como unas tecnologías prometedoras, respetuosas del medio ambiente para el tratamiento de aguas residuales [16].

Tabla 1. Potenciales de Oxidación (E°) de varias especies [17]	
Oxidante	Potencial E (V) vs ENH
<u>$\text{H}_2\text{O}_2/^{\circ}\text{OH}$</u>	<u>2,8</u>

$O_2/\overset{\circ}{O}$	2,42
O_3/O_2	2,07
H_2O_2/H_2O	1,77
MnO_4^-/MnO_2	1,67
Cl_2/Cl^-	1,36
O_2/H_2O	1,23

Los POAs pueden clasificarse en dos grupos: en procesos fotoquímicos y procesos no fotoquímicos (Tabla 2). La mayoría de estos procesos pueden aplicarse en remediación de agua, generalmente en pequeña o mediana escala, pudiéndose emplear solos o en conjunto con alguna otra técnica de POAs o bien con métodos convencionales. Los POAs pueden acoplarse con las técnicas electroquímicas, dando lugar a los procesos electroquímicos de oxidación avanzada (PEOAs).

Tabla 2. Técnicas más comunes evaluadas de POAs en el tratamiento de aguas residuales [18]

Procesos de oxidación avanzada	
Procesos fotoquímicos	Procesos no fotoquímicos
Procesos de oxidación UV	Ozonización
UV/H ₂ O ₂	Fenton
UV/O ₃	
UV/H ₂ O ₂ /O ₃	Ultrasonido (Us)
UV/Ultrasonido	Us/H ₂ O ₂ , Us/O ₃ , Us/Fenton
	Oxidación electroquímica
Foto Fenton	Oxidación en agua supercrítica
Fotocatálisis	Radiación ionizante
Sonofotocatálisis	Irradiación con haz de electrones
Vacío UV	Oxidación con aire húmedo
Microondas	Plasma por pulsos

1.3 Procesos electroquímicos de oxidación avanzada (PEOAs)

Se denominan PEOAs a las técnicas de oxidación avanzada que hacen uso de la energía eléctrica para la oxidación de los compuestos orgánicos, estos se pueden clasificar en dos grupos: Técnicas de electrólisis directa y técnicas de electrólisis indirecta (Fig. 1) [18].

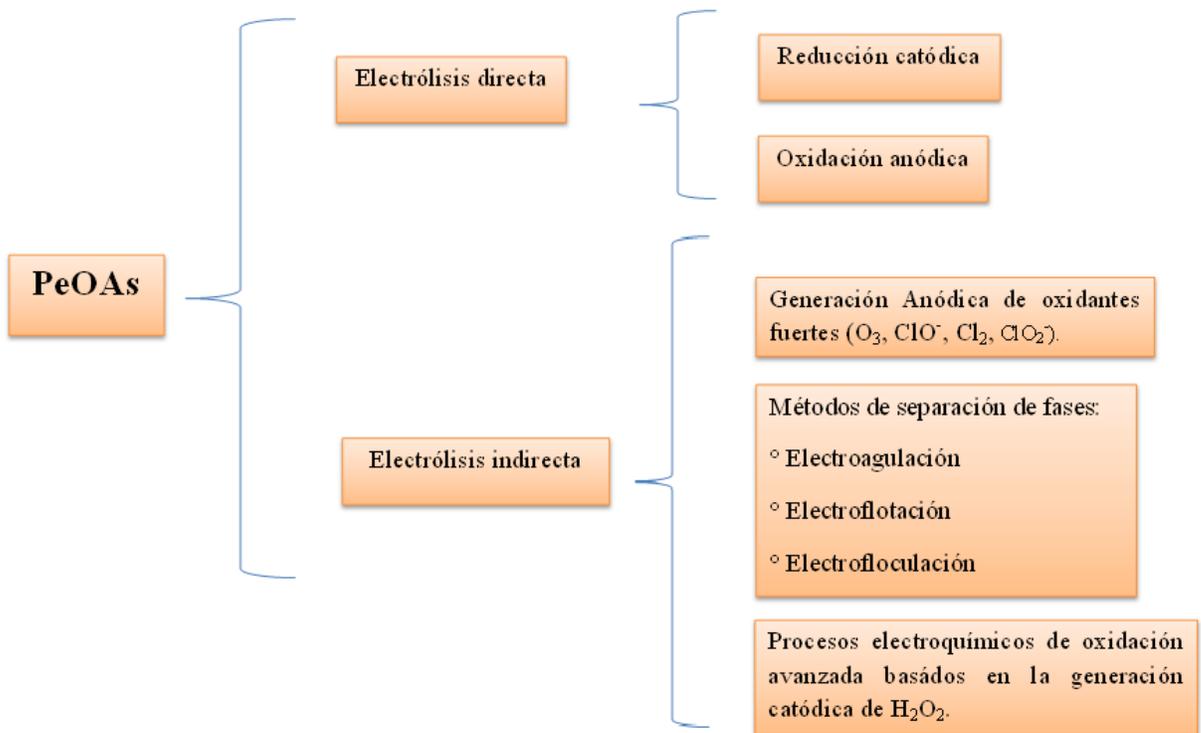


Figura 1. Clasificación de las metodologías PEOAs para tratamiento de efluentes

Los PEOAs se dividen en esos dos grupos debido a las diferencias entre la electrólisis directa y la indirecta. Por su parte, la electrólisis directa consiste en la formación en la superficie del electrodo de la especie oxidante, la cual interactúa directamente con el contaminante orgánico a degradar (Fig. 2) [19].

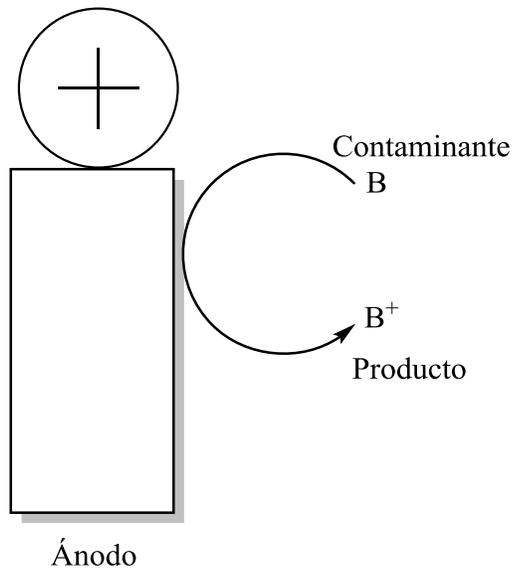


Figura 2. Esquema de degradación de electrólisis directa

Por su parte, la electrólisis indirecta consiste en oxidar una especie en particular en el electrodo, la cual entra en contacto con el contaminante degradándolo, dentro del seno de la solución (Fig. 3).

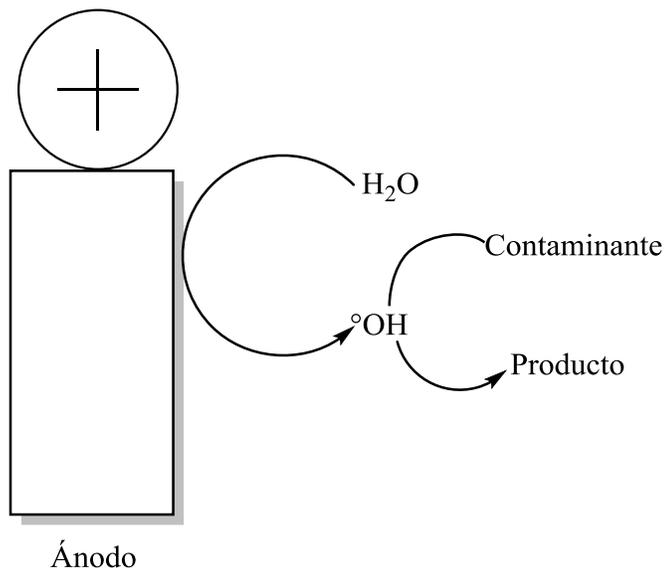


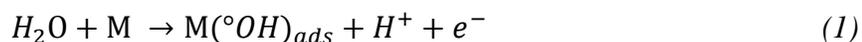
Figura 3. Esquema de degradación de electrólisis indirecta

El empleo de las técnicas de PEOAs para el tratamiento de efluentes presenta las bondades de ser compatibles con el medio ambiente, poseen gran eficiencia energética, son de costo relativamente bajo y de fácil aplicación; ya que su reactivo principal es el electrón.

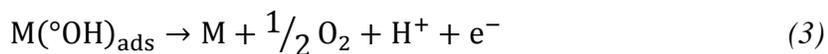
A continuación se describirán en más detalle los procesos de electrólisis directa que se da en la oxidación anódica (**OA**), y la electrólisis indirecta que sobre todo en el proceso electro-Fenton (**EF**).

1.4 Oxidación Anódica (**OA**)

La técnica de **OA** también denominada ‘incineración electroquímica’ es una de los PEOAs de electrólisis directa más utilizada. Consiste en la generación del radical oxidante °OH a partir de la oxidación del agua (rx. 1) [20] en los sitios activos de la superficie del material anódico empleado, de modo que los °OH electrogenerados reaccionan directamente con los contaminantes orgánicos presentes (**R**) en la solución acuosa en moléculas más pequeñas (rx.2) y de ser posible hasta su total oxidación hasta CO₂ y agua. Al mismo tiempo, la reacción de combustión (rx. 2) de la materia orgánica presente entra en competición con la descomposición del °OH en la evolución de oxígeno (rx. 3).



Donde ‘x’ y ‘y’ son coeficientes estequiométricos



Para que se dé la formación del °OH en la superficie del electrodo, es necesario el uso de materiales de electrodo que soporten ser sometidos a altos sobrevoltajes; Esto es debido al alto potencial de formación que presentan (E° 1,23 V vs ENH). Entre los materiales que se han analizado para este fin se encuentran materiales como el diamante dopado con boro (BDD) [21], ánodos de óxido de plomo [22] (PbO₂), de óxido de titanio (TiO₂) [22], ánodos de platino [23], entre otros. La eficiencia de la formación del °OH dependerá en gran

medida de la naturaleza del material anódico empleado, el diseño de la celda, la densidad de corriente, el medio de la electrólisis, y el régimen de transporte.

1.5 Materiales anódicos para degradación de contaminantes orgánicos, propiedades del BDD

Un material electródico ideal para emplearse en la degradación de contaminantes orgánicos debería de ser totalmente estable en el medio de electrólisis, económico, y poseedor de una alta actividad frente a la oxidación orgánica, además de una baja actividad hacia reacciones secundarias, como la evolución de oxígeno.

Por consiguiente, muchos materiales anódicos han sido estudiados para encontrar el óptimo. En base a esto se han propuesto dos clasificaciones para los materiales anódicos (figura 4):

- (i) Ánodos activos, los cuales presentan desprendimiento de oxígeno a bajo sobrepotencial, por lo tanto son buenos electrocatalizadores para la reacción de evolución de oxígeno, y en consecuencia, sólo favorecen la oxidación parcial y selectiva de los compuestos orgánicos; en este grupo se encuentran el carbono, el grafito, los ánodos basados en platino, los ánodos con base de óxidos de iridio (IrO_2), y los ánodos de base de óxidos de rutenio (RuO_2) [21].
- (ii) Los ánodos no activos, poseen desprendimiento de oxígeno a alto sobrepotencial, por lo que son pobres electrocatalizadores para la evolución de oxígeno, permitiendo llevar a cabo la oxidación completa y no selectiva de los compuestos orgánicos presentes hasta CO_2 por los radicales $^{\circ}\text{OH}$ electrogenerados en su superficie. En esta clasificación se encuentran los ánodos de dióxido de estaño dopado con antimonio ($\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$), dióxido de plomo (PbO_2), y el diamante dopado con boro (BDD) [21].

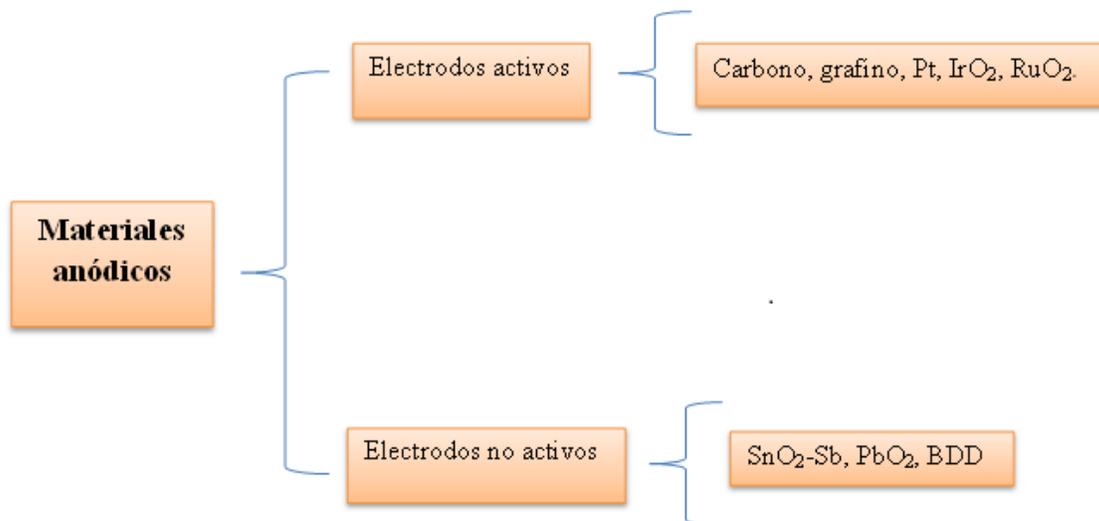


Figura 4. Clasificación de los materiales anódicos

Dentro de los ánodos no activos, el BDD posee varias propiedades particulares que lo distinguen de los electrodos convencionales, tales como:

(1) Una amplia ventana de potencial en electrolitos, tanto acuosos, como no acuosos [21].

(2) En caso de poseer una alta calidad el BDD, la evolución de hidrógeno comienza aproximadamente a $-1,23 \text{ V vs ENH}$, y la evolución de oxígeno a $2,3 \text{ V vs ENH}$, pudiendo la ventana de potencial ampliarse a los 3 V [21].

(3) El BDD es estable a la corrosión en medios muy agresivos, conservando su morfología a largo plazo durante la evolución de oxígeno e hidrógeno, incluyendo ácido fluorhídrico [21].

(4) Presenta también una superficie inerte, con baja absorción y resistente a la desactivación [21].

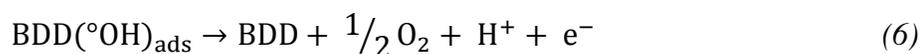
(5) La respuesta voltamperométrica que presenta el BDD al par ferri/ferrocianuro es muy estable durante un máximo de dos semanas de ciclo continuo de potencial [21].

(6) El BDD presenta una muy baja capacitancia de doble capa y la interfase electrodo-electrolito es perfectamente polarizable, donde dentro de una ventana de $-1000 - 1000 \text{ mV vs SCE}$ (Electrodo Saturado de Calomel) se observa una respuesta de corriente menor a $50 \mu\text{A cm}^{-2}$, por lo que la capacitancia de la doble capa es hasta un orden de magnitud menor a la del carbón vítreo [21].

(7) Durante la electrólisis del agua en dicha región de potencial, el BDD produce $^{\circ}\text{OH}$ que son débilmente absorbidos en la superficie del ánodo. Por lo que los radicales reaccionan no selectivamente con los contaminantes orgánicos con una alta eficiencia de corriente (rxs. 4 y 5), y donde la reacción de oxidación de los compuestos orgánicos entra en competencia con la reacción de evolución de oxígeno (rx. 6) [21].



donde 'x' y 'y' son coeficientes estequiométricos



Es debido a las propiedades enunciadas que el BDD parece ser un material electródico prometedor, por lo que en las últimas décadas se ha estudiado ampliamente con el fin de desarrollar aplicaciones de este material en la electroquímica de oxidación para el tratamiento de aguas residuales [24].

1.6 El BDD en la oxidación anódica

Hasta el momento, se ha reportado un gran número de contaminantes orgánicos mineralizados con radicales $^{\circ}\text{OH}$ electrogenerados empleando la electrólisis en electrodos de BDD a alto potencial (tabla 3). Se reportó por parte de Comninellis y col. [21, 25] que en solución ácida una amplia gama de contaminantes orgánicos son mineralizados completamente, atendiendo a sus condiciones experimentales propias y óptimas de cada contaminante.

Tabla 3. Algunos compuestos orgánicos oxidados con BDD [21]

<p>Ácidos carboxílicos Cianuros Surfactantes Aguas residuales de autolavado Naftol</p>
--

Triazinas
Mezcla de fenoles
Aguas residuales industriales
Colorantes sintéticos
Herbicidas
Efluentes de industria química fina

La oxidación es controlada por la difusión de la materia orgánica a la superficie del BDD, donde son electrogenerados los $^{\circ}\text{OH}$. La eficiencia de producción-oxidación se favorece en un alto porcentaje si se posee un alto coeficiente de transporte de materia y una alta concentración de contenido orgánico [25, 26]. Por su lado, Cañizales y col. [27] informaron que los compuestos orgánicos se oxidan en la superficie del electrodo mediante la reacción con $^{\circ}\text{OH}$ y en el seno de la solución por más oxidantes inorgánicos electrogenerados por el BDD, tales como el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), peroxidifosfatos, y percarbonatos

Varios investigadores han intentado comparar el comportamiento del BDD frente a otros materiales anódicos, tales como SnO_2 , PbO_2 , IrO_2 , para la oxidación de contaminantes orgánicos. Chen y col. [28] se ha reportado que la eficiencia obtenida con electrodos de Ti/BDD oxidando ácido acético, ácido maléico, fenol y algunos colorantes es de 1,6 a 4,3 veces mayor a la que se obtiene con los electrodos de $\text{Ti/Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$. Por lo cual, se puede afirmar que los ánodos de BDD son mucho más eficaces en la oxidación de materia orgánica comparados con otros electrodos no activos. Mientras que otros trabajos [29] han demostrado que los ánodos de Si/BDD son capaces de lograr una oxidación más rápida y eficiente que los electrodos de Ti/PbO_2 en el tratamiento del naftol, clorofenol, y colorantes sintéticos. Es en base a esto, a sus propiedades y eficiencias que el BDD se muestra como un material prometedor en el tratamiento de contaminantes orgánicos.

Además de la electrólisis directa como la **OA**, se han desarrollado más metodologías de PEOAs para el tratamiento de efluentes con contenido de compuestos orgánicos como los métodos tipo Fenton, los cuales son de electrólisis indirecta.

1.7 Sistema Electro Fenton (**EF**)

De las metodologías de electrólisis indirecta para la generación de $^{\circ}\text{OH}$ se encuentra la reacción de Fenton [30]. Descubierta por el británico Henry Jhon Horstman Fenton en 1894

[30]; consiste en poner en contacto sales de hierro y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) (rx. 7) [31]. La primera aplicación de esta reacción fue en el área ambiental, con la degradación de contaminantes orgánicos en aguas residuales municipales.



Como el poder oxidativo del H_2O_2 es limitado y solo ataca a compuestos reducidos de azufre, cianuros, cloro (que se reduce a ion cloruro) y a ciertos grupos orgánicos, como aldehídos, ácido fórmico y algunos nitro-orgánico, y sulfuro-orgánicos, la reacción de Fenton utiliza al Fe^{+2} como catalizador en medio ácido. Esta reacción al ser de carácter químico presenta la desventaja del consumo rápido del reactivo de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{+2}$), dando como resultado la mineralización parcial de los contaminantes orgánicos. Esta situación puede ser mejorada con la generación *in-situ* del peróxido de hidrógeno mediante la vía electroquímica (PEOAs), la cual consiste en la reducción del oxígeno en el cátodo para generar el H_2O_2 (rx. 8), donde el peróxido de hidrógeno posteriormente reacciona con el ión ferroso y generar los radicales $^\circ\text{OH}$, dando con esto lugar a el proceso denominado electro-Fenton (**EF**).



Las principales ventajas del **EF** son [32]:

- i) La producción *in-situ* de H_2O_2 , lo cual evita su transporte y almacenamiento, reduciendo, por lo tanto riesgos químicos.
- ii) **EF** presenta una mayor tasa de degradación de contaminantes orgánicos comparado con el proceso Fenton (rx 7) [31].
- iii) La viabilidad de mineralización general es de un costo relativamente bajo, siempre y cuando los parámetros de operación sean los óptimos.

A pesar de sus ventajas, el proceso **EF** presenta también algunos inconvenientes [32]:

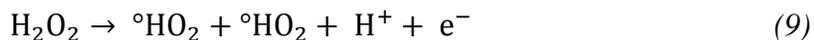
- i) El intervalo de reacción del proceso se limita al medio ácido, dentro del intervalo de pH de 2 a 4. Esto debido a que pH más alto el Fe^{+2} se precipita en

forma de hidróxido ($\text{Fe}(\text{OH})_2$), disminuyendo la actividad catalítica del ion ferroso sobre el H_2O_2 .

- ii) Se deben emplear gran cantidad de materia química para acidificar el efluente para ser sometido al EF y/o neutralizar las soluciones ya tratadas antes de su eliminación, de modo que se incrementa el costo del proceso.

Como la principal ventaja del **EF** es electrogenerar H_2O_2 continuamente a la solución, se han desarrollado varias configuraciones electródicas para la reducción del O_2 , como el uso de cátodo de tela de carbón [33], el cátodo difusor de oxígeno (O_2 -difusor) [34,35].

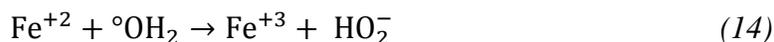
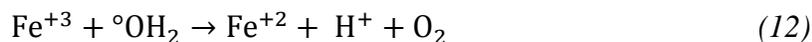
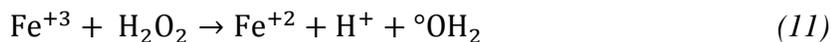
Cuando se utiliza una celda electrolítica no dividida, el H_2O_2 electrogenerado en el cátodo, se oxida en el ánodo, dando también la formación del radical hiperhidroxilo ($^{\circ}\text{HO}_2$) como intermediario, el cual es un radical oxidante más débil que el radical $^{\circ}\text{OH}$.



Cuando las velocidades de las reacciones 8 y 9 se hacen iguales, lo cual ocurre al alcanzar una concentración constante que sea directamente proporcional a la corriente aplicada, el H_2O_2 electrogenerado se produce en suficiente cantidad y éste es acumulado en el medio hasta alcanzar una concentración constante.

El uso directo del H_2O_2 obtenido por esta vía se le llama oxidación anódica con peróxido de hidrógeno electrogenerado (AO- H_2O_2) [36]. Mientras que, por otra parte en un medio ácido, el poder oxidante, del H_2O_2 puede ser alcanzado mediante la aplicación del método electro-Fenton (**EF**), en donde se utiliza una pequeña cantidad de Fe^{+2} como catalizador en la solución contaminada para generar $^{\circ}\text{OH}$ y Fe^{+3} (rx. 7). Otra ventaja adicional que presenta el proceso EF es que la reacción 7 se puede propagar mediante la regeneración del catalizador Fe^{+2} mediante la reducción del Fe^{+3} en el cátodo [37] (rx. 10). La presencia del ión ferroso trae consigo otra reacción secundaria, denominada Fenton-like, en la cual con el peróxido de hidrógeno crea un radical hiperhidroxilo y ión ferroso (rx. 11). Por otra parte también se puede generar ión ferroso a partir de la reacción entre el ión Fe^{+2} y el $^{\circ}\text{OH}_2$, finalmente también se puede regenerar el Fe^{+2} reduciéndolo a partir de algún radical intermediario orgánico presente en la solución (rx. 13). Finalmente, La velocidad de

la reacción de Fenton (rx. 7) puede decrecer también por la oxidación del Fe^{+2} en el seno de la solución por $^{\circ}\text{OH}_2$ (rx. 14), y por la oxidación propia del Fe^{+2} en el ánodo (rx. 15).



1.8 Generación homogénea de $^{\circ}\text{OH}$

Se sabe desde 1882 [38] que el peróxido de hidrógeno puede ser generado y acumulado en medio acuoso a partir de la reducción catódica del O_2 disuelto en electrodos carbonosos (rx. 8), y que esta reacción es más fácilmente de realizar que la reducción de cuatro electrones del agua ($E^{\circ} = 1,23 \text{ V vs SHE}$). La producción de H_2O_2 y estabilidad del mismo dependen de factores como la configuración de celda, el cátodo seleccionado y las condiciones operativas.

La reducción del peróxido electrogenerado en el cátodo (rx. 16) a hidroxilos y la decomposición química de H_2O_2 a O_2 (rx. 17) son reacciones indeseadas que resultan en pérdida del producto deseado ($^{\circ}\text{OH}$) y por consecuencia una disminución de la eficiencia. Además, en una celda no dividida el peróxido de hidrógeno se oxida a oxígeno vía la oxidación del radical hiperperoxilo (rx. 18 y 19).



En celdas electrolíticas no divididas la oxidación de la materia orgánica puede darse simultáneamente por los $^{\circ}\text{OH}$ fisisorbidos en el ánodo (rx. 1) y con los $^{\circ}\text{OH}$ provenientes de la reacción de Fenton (rx. 7). En el proceso EF, la degradación por la reacción (1) es por lo general despreciada para la mayoría de los ánodos, no siendo esto así para el BDD, debido a la gran cantidad de radicales hidroxilo que este material electrolítico genera (rx 4). Al mismo tiempo, es más lenta la degradación de contaminantes con otros agentes oxidantes como H_2O_2 , HO_2° y O_3 cuando se usa BDD. Además, los ácidos carboxílicos resultantes de la degradación pueden formar complejos con los iones de hierro, los cuales son difíciles de mineralizar con $^{\circ}\text{OH}$.

Los efluentes a tratar generalmente se saturan con O_2 o aire bajo agitación de modo que se pueda obtener el máximo de H_2O_2 electrogenerado acumulado [38]. Esto también se puede lograr con un cátodo de difusión de O_2 [14], o con alimentación con O_2 puro [38]. También se debe cuidar que el pH esté dentro del rango adecuado, siendo el óptimo 2,8 que se dé al máximo la reacción de Fenton asegurando la generación homogénea del $^{\circ}\text{OH}$. Otros parámetros a cuidar para la producción de radicales son el potencial o la corriente aplicada al sistema, así como la concentración de Fe^{+2} o Fe^{+3} presente en el medio.

Todos estos parámetros y reacciones secundarias se ven reflejados en la eficiencia del proceso, no por esto el **EF** deja de ser un método eficaz de tratamiento de efluentes con baja carga orgánica, como lo son los efluentes farmacéuticos. Entre los productos de esta índole presentes en dichos efluentes se encuentran varios compuestos orgánicos como el ibuprofeno [39], el atenolol [14], el paracetamol [40], y el diclofenaco [41]. Por lo que se puede tomar estos últimos compuestos como reacciones modelo para estudiar la eficiencia de estos métodos en la degradación de fármacos.

1.9 Paracetamol

De nomenclatura N-(4-hidroxifenil)acetamida, y fórmula condensada $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$ el también llamado acetaminofén (Fig. 5). El paracetamol es un fármaco perteneciente a la familia de los AINEs comúnmente prescrito como analgésico y como antipirético para humanos, que a diferencia de la aspirina no produce irritación gástrica. Además de que presenta pocos efectos secundarios y pocas interacciones con otros medicamentos, por lo que el paracetamol se encuentra como componente de diversas fórmulas médicas, posee un consumo anual de cientos de toneladas alrededor del mundo, más de 3,600 toneladas en Estados Unidos por año [42,43].

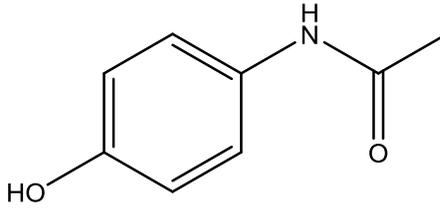


Figura 5. Estructura química del paracetamol

Se considera un fármaco seguro, cuando su consumo se da en las dosis terapéuticas adecuadas, pero se contraindica su consumo con alcohol. En altas dosis, se puede la formación de un metabolito derivado de paracetamol denominado N-acetil *p*-benzoquinona (NAPQI) el cual desencadena en daño hepático (Fig. 6) [44].

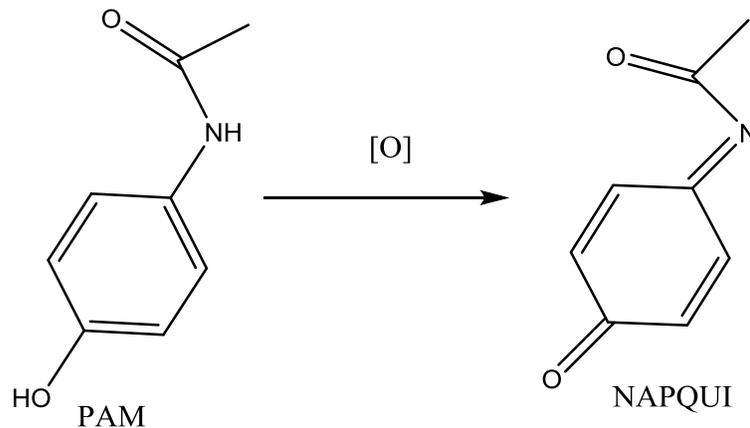


Figura 6. Reacción de oxidación de paracetamol a NAPQI

El paracetamol así como los demás productos farmacéuticos son diseñados para presentar efecto fisiológico en seres humanos y animales aún en concentraciones traza, por lo que conservan su estructura química durante bastante tiempo para hacer su trabajo terapéutico y aporte continuo, ocasionando esto que los productos farmacéuticos sean persistentes a la degradación biológica y permanecer en el ambiente por un largo tiempo, trayendo con esto que se lentamente se acumule en el ambiente, en especial en los cuerpos de agua [45].

Diversos estudios ha detectado al paracetamol y sus metabolitos como contaminantes emergentes en efluentes provenientes de hospitales [46, 47], en plantas de tratamiento [48,49], en cuerpos de agua, tanto superficiales [50], como profundos [50, 51] en concentraciones que van desde $<50 \text{ ngL}^{-1}$ en Inglaterra en aguas superficiales [51] a una concentración de $10 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$ en aguas naturales en los Estados Unidos [42], como concentraciones que van de los $29\text{--}246 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$ en aguas de desecho sin tratar en España [52], hasta Corea del Sur donde se han reportado concentraciones que van de $1,8$ a $19 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$ en efluentes hospitalarios [46].

Aunque los efectos adversos aún cantidades bajas de productos farmacéuticos en cuerpos de agua naturales en la salud humana no han sido probados del todo, y más si estos están en mezcla con otros productos químicos, es sabido que en los organismos acuáticos pueden existir efectos tóxicos, el paracetamol ha ido probado en el desarrollo de cepas de bacterias multi-resistentes [53], mientras que la pulga de agua *Daphnia Magna* ha mostrado un alta sensibilidad a la presencia de este fármaco desde concentraciones de los 30 mgL^{-1} [54].

Para el paracetamol, hay estudios a nivel laboratorio donde se muestra la biodegradabilidad del compuesto [53]. Sin embargo, cuando se pasa a través de un tratamiento como cloración, se producen subproductos de reacción tóxicos (genotóxicos y mutagénicos) como son la 1,4-benzoquinona y la imina N-acetil-*p*-benzoquinona [44].

Para evitar la acumulación peligrosa de ésta y otras drogas en el medio acuático, los esfuerzos en investigación se han orientado en desarrollar métodos de oxidación más poderosos a los que actualmente se aplican a tratamientos de agua residuales para lograr su destrucción completa [55]. Es aquí donde las tecnologías basadas en POAs pueden incursionar, ya que estos efluentes pueden ser sometidos a procesos de oxidación de modo que estos puedan llegar a estar dentro de los niveles permitidos de contaminantes en aguas residuales. De acuerdo a la norma mexicana NOM-073-ECOL-1994 [56] establece que los límites permisibles de contaminantes en las descargas residuales a cuerpos receptores provenientes de las industrias farmacéuticas y farmaquímicas son: pH 6-7, Demanda Química de Oxígeno (DQO) 100-120 ppm, Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBQO) 200-250 ppm, grasas $20\text{--}30 \text{ mgL}^{-1}$, sólidos totales suspendidos $150\text{--}180 \text{ mgL}^{-1}$. Sin embargo, no hay una regulación en específico para la eliminación en especial de compuestos farmacéuticos [57].

Dentro de los POAs reportados como empleados en el tratamiento de efluentes farmacéuticos, se encuentran procesos de oxidación anódica con electrodos de BDD [55] y con ánodos dimensionalmente estables (DSA) como lo son algunos óxidos metálicos IrO₂, RuO₂, TiO₂ reportados por Comninellis [58], quien desarrollo un modelo que ayuda a comprender el mecanismo de oxidación de moléculas orgánicas mediante el uso de DSA.

La figura 7 muestra un esquema de reacción generalizado para la formación electroquímica de oxígeno y la oxidación simultánea de la materia orgánica, tanto para los electrodos activos y no activos [59].

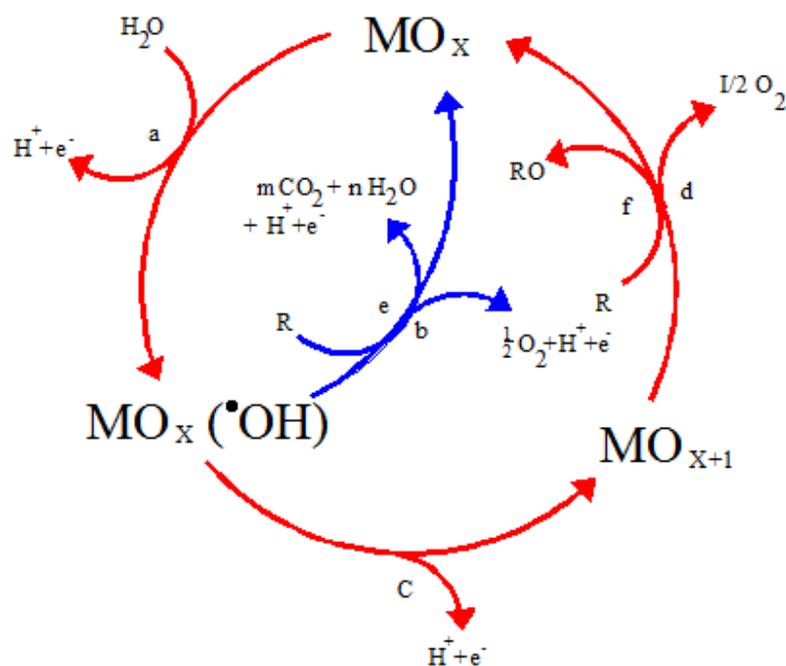


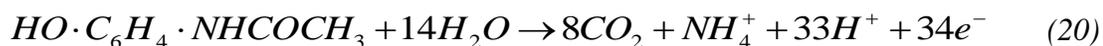
Figura 7. Esquema de oxidación de compuestos orgánicos, simultánea a la producción electroquímica de oxígeno tanto en electrodos activos y no activos

Este mecanismo de oxidación consta de varias etapas las cuales son: (a) Formación de radicales [•]OH adsorbidos, (b) producción de oxígeno por oxidación electroquímica de especies [•]OH, (c) formación de un sitio con estado de oxidación superior por oxidación por la generación del radical [•]OH, (d) producción de oxígeno por descomposición química del

sitio con estado de oxidación superior, (e) combustión de compuestos orgánico por radicales OH° fisisorbido, (f) oxidación química del compuesto orgánico en un sitio con estado de oxidación superior.

Dentro de los varios reportes de degradación de fármacos, en particular el paracetamol, ha sido estudiado ampliamente por distintas metodologías, por lo que los resultados pueden ser comparados entre sí. Por otra parte, como el paracetamol tiene una estructura similar a otros fármacos que se encuentran dentro de la familia de los antiinflamatorio no esteroides (AINEs) por lo cual se puede considerarse como una molécula modelo para estudios de degradación. Dentro de esta familia de fármacos se encuentra el ácido acetilsalisílico, el ketorolaco (derivado de arilo-acéticos), entre otros.

La oxidación completa del paracetamol hasta su mineralización se muestra de acuerdo a la reacción 20 [55].



Encontrando que en el proceso de oxidación se da la formación de varios subproductos como *p*-hidroquinona, *p*-benzoquinona, *p*-nitrofenol, y varios ácidos carboxílicos de cadena corta [60]. Existen varios reportes sobre la oxidación del paracetamol. Algunas técnicas que podemos mencionar empleadas en la degradación de la molécula de paracetamol está la oxidación anódica [55], ozonización [61], fotólisis UV [57,59,61,63], cloración [44] proceso foto-Fenton [60,61,62], proceso electro-Fenton [23,61,62] proceso foto-electro-Fenton [16,42]. En estos procesos se observa que la ruta de oxidación depende del proceso de oxidación seleccionado (Fig. 8), así como las condiciones de reacción del mismo, el catalizador empleado, naturaleza del agente oxidante, la aplicación o ausencia de luz UV, así como el tiempo de reacción [55,60,62]. Por lo cual los porcentajes de mineralización total varían de técnica en técnica [64]. Es en base a esto que debe de probarse varios métodos de oxidación para encontrar cual es el óptimo en el caso de estudio pertinente.

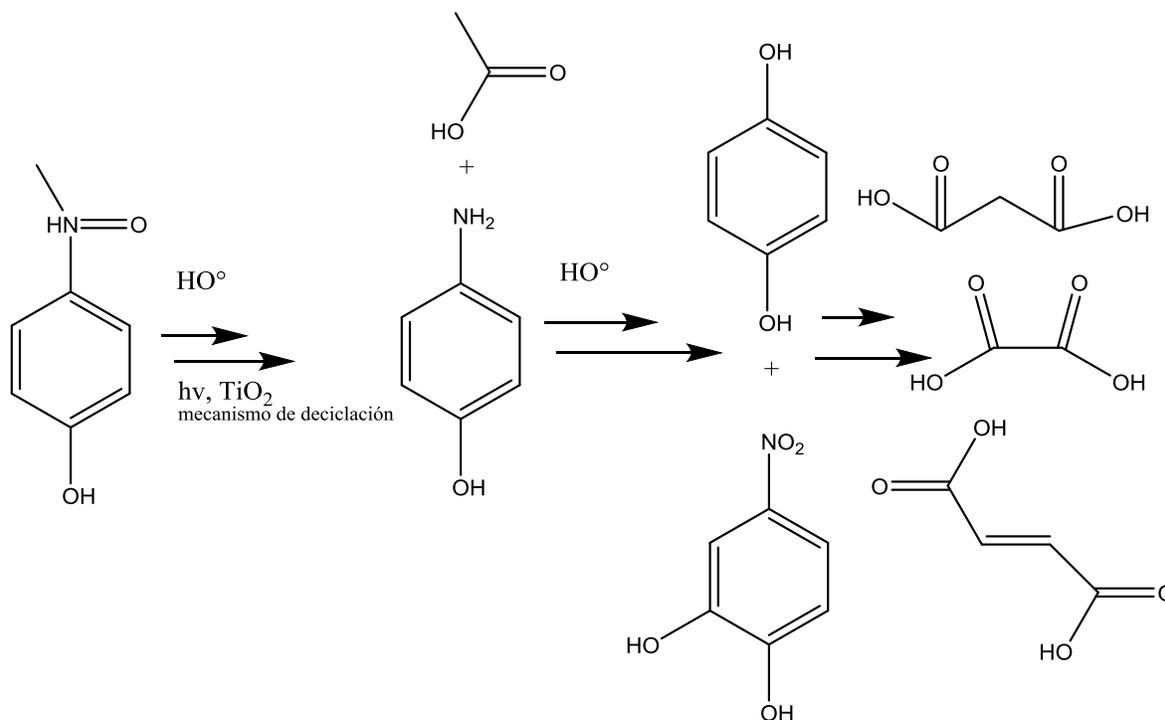


Figura 8. Propuesta de deciclación y oxidación del paracetamol vía UV/TiO₂ [60].

1.10 Diclofenaco

El diclofenaco de formula (2-[2-(2,6-diclorofenil)aminofenil]acetato) es un medicamento antiinflamatorio no esteroideo AINEs. (Fig. 8) Es un fármaco de uso común y de amplia disponibilidad en el mercado, se utiliza ampliamente para el control renal y protección contra los cálculos urinarios recurrentes. Además de estar presente en numerosas formulaciones farmacéuticas para el tratamiento de diversas enfermedades, por lo cual se venden cientos de toneladas de este fármaco actualmente en todo el mundo [65]. El diclofenaco presenta una alta resistencia a la biodegradación, por lo tanto es bioresistente y se acumula en los cuerpos de agua, presentándose de esta manera como un residuo tóxico persistente en los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas municipales. Se ha detectado en aguas superficiales de algunos países, como Austria, Pakistán, Alemania y los Estados Unidos [66], donde se ha encontrado este fármaco en concentraciones que han llegado a los 4,4 µgL⁻¹. Además, se ha demostrado que aún a concentraciones muy bajas se presentan efectos adversos en diferentes organismos. Como en la trucha arcoíris, que con una concentración de 1 mgL⁻¹ en el medio acuoso, donde se encuentren presentes las truchas, muestran efectos citopatológicos adversos que desencadenan en daño al hígado,

riñones y branquias de dicho espécimen [67]. Otro efecto ecológico resultante de los residuos de diclofenaco fue que se ocasionó la disminución de la población del buitre Pakistaní [68]. Por lo tanto, es crítico para desarrollar una comprensión fundamental de los procesos y tecnologías de degradación oxidativa y reductiva de diclofenaco, así como los fundamentos del proceso que se desarrollen.

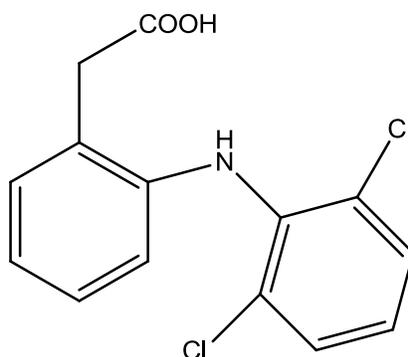
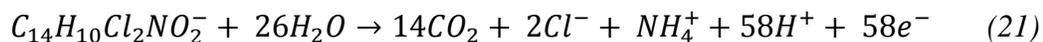


Figura 9. Estructura química del diclofenaco

Existen reportes sobre el tratamiento de diclofenaco, reportando una pobre mineralización en soluciones que sobrepasen los 200 mgL^{-1} degradados mediante sonólisis de entre 24 y 850 kHz en presencia de catalizadores de TiO_2 , SiO_2 , SnO_2 [69]. También se ha reportado la ozonización a 50 mgL^{-1} de diclofenaco [70], y mediante fotólisis 50 mgL^{-1} TiO_2/UV [71]. En cuanto a las tecnologías de Fenton soluciones de diclofenaco se han degradado en soluciones de 50 mgL^{-1} [72], siendo el pH del medio fundamental, donde al disminuirlo de 6,5 a 3,5 baja considerablemente la solubilidad del diclofenaco, provocando un proceso de precipitación-redisolución de la especie de diclofenaco [73]. También se ha analizado la degradación de este fármaco mediante AO (rx. 21) con 30 mgL^{-1} sin regulación de pH obteniendo un 72% de mineralización a 4 horas de electrólisis a 4V [73]. Otros autores [74] muestran en oxidación anódica una variabilidad en los porcentajes de oxidación de acuerdo a la corriente empleada y la configuración de los electrodos.



Es en base a lo anteriormente expuesto que surge el interés por desarrollar una metodología de degradación de efluentes farmacéuticos empleando el uso de PEOAs,

mediante dichas técnicas, en este caso particular el uso de la oxidación anódica y el electro-Fenton.

1.11 Hipótesis

Mediante la aplicación de los procesos PEOAs oxidación anódica y electro-Fenton en específico llevar a cabo la degradación de dos compuestos farmacéuticos disueltos en agua, particularmente paracetamol y diclofenaco.

1.12 Objetivo General

Mediante la aplicación de oxidación avanzada y electro-Fenton lograr la degradación de muestras sintéticas de paracetamol y de diclofenaco por separado, empleando una celda tipo filtro prensa en un reactor de flujo continuo.

1.13 Objetivos Particulares

- 1) Realizar la degradación de muestras sintéticas de paracetamol mediante oxidación avanzada y electro-Fenton, seguir el proceso de degradación con estos dos PEOAs, mediante el empleo de técnicas analíticas, el abatimiento del carbono orgánico total presente en solución, finalmente realizar cálculos energéticos sobre la degradación del efluente y determinar la corriente efectiva empleada en la mineralización del fármaco.
- 2) Realizar la degradación del diclofenaco en muestra sintética vía oxidación anódica, llevando el registro del proceso de degradación mediante técnicas analíticas y el abatimiento del carbono orgánico total en presente en el efluente, además de realizar los cálculos energéticos correspondientes a la degradación del fármaco y a la corriente efectiva de mmineralización.

1.14 Bibliografía

- [1] S. González, R. López-Roldán, J. L. Cortina. *Environmental Pollution* **161** (2012) 83-92.
- [2] L. Santos, A.N. Araujo, A. Fachini, A. Pena, C. Delerue-Matos, M.C.B.S.M. Montenegro, *Journal of Hazardous Materials* **175** (2010) 45–95.
- [3] RA Brain, DJ Johnson, SM Richards, ML Hanson, H Sanderson, MW Lam. *Aquatic Toxicology* **70** (2004b) 23–40.
- [4] B. Ferrari, R. Mons, B. Vollat, B. Frayse, N. Paxéus, R. Lo Guidice. *Environ Toxicol Chem* **23** (2004) 13 44–54.
- [5] M. Zerulla, R. Länge, T. Steger-Hartmann, G. Panter, T. Hutchinson, DR. Dietrich. *Toxicology Letters* **131** (2002) 51–63.
- [6] TH. Hutchinson, NA. Pounds, M. Hampel, TD. Williams. *Science of the Total Environment* **233** (1999) 167–79.
- [7] N. Miranda-García, M. I. Maldonado J.M. Coronado, S. Malato. *Catalysis Today* **151** (2010) 107–113.
- [8] R. Pereira, S.C. Antunes, A.M.M. Goncalves, S.M. Marques, F. Goncalvesa, F. Ferreira, A.C. Freitas, T.A.P. Rocha-Santos, M.S. Diniz, L. Castro, I. Peres, A.C. Duarte. *Water Research* **43** (2009) 2471-2480.
- [9] Bin Yang, Guang-Guo Ying, Jian-Liang Zhao, Shan Liu, Li-Jun Zhou, Feng Chen. *Water Research* **46** (2012) 2194-2204
- [10] N. Klammerth, N. Miranda, S. Malato, A. Agüera, A.R. Fernández-Alba, M.I. Maldonado, J.M. Coronado. *Catalysis Today* **144** (2009) 124–130.
- [11] Parsons, S.A., Williams, M., 2004. Introduction. In: Parsons, S. (Ed.), *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*. IWA Publishing, London, UK, pp. 1–6.
- [12] I. Arslan Alaton, S. Teksoy. *Dyes and Pigments* **73** (2007) 31-39
- [13] A. Durán, J.M. Monteagudo, A. Carnicer, M. Ruiz-Murillo. *Desalination* **270** (2011) 124-129.
- [14] E. Isarain-Chavez, P.L. Cabot, F. Centellas, R. M. Rodriguez, C. Arias, J. A. Garrido, E. Brillas. *Journal of Hazardous Materials* **185** (2011) 1228–1235.

- [15] E. Guinea, C. Arias, P. L. Cabot, J. A. Garrido, R. M. Rodríguez, F. Centellas, E. Brillas. *Water Research* **42** (2008) 499 – 511.
- [16] C.P. Huang, Ch. Dong, Z. Tang. *Waste Management*, **13**, (1993). 361-377.
- [17] I. Gültekin, N. H. Ince. *Journal of Environmental Management*, **85** (2007) 816–832.
- [18] Apuntes de clase ‘Electroanálisis II, CIATEC León, Gto (2012).
- [19] C. Comninellis, G. Chen. *Electrochemistry for the Enviroment*. Ed. Springer 2010. Capítulo 1. Página 27.
- [20] S, Garcia-Segura, E. Brillas. *Water Research* **45** (2011) 2975-2984.
- [21] M. Panizza, E. Brillas, C. Comninellis. *Journal Environ. Eng. Management*, 18 (3), (2008) 139-153.
- [22] J. L. Nava, M. A. Quiroz, C. A. Martínez-Huitle. *Journal Mexican Chemistry Society*, **52 (4)**, 2008 249-255.
- [23] I. Sirés. J.A. Garrido, R.M. Rodríguez. P.L. Cabot, F. Centellas. C. Arias, E. Brillas. *Journal of The Electrochemical Society*, **153 (1)** (2006) D1-D9.
- [24] Jose M. Aquino, Gabriel F. Pereira, Romeu C. Rocha-Filho., Nerilso Bocchi, Sonia R. Biaggio. *Journal of Hazardous Materials* **192** (2011) 1275– 1282
- [25] L. Gherardini, P.A. Michaud, M. Panizza, C. Comninellis , N. Vatistas. *Journal of the Electrochemical Society*, **148 (6)**, (2001) D78-D82.
- [26] M Panizza., P.A. Michaud, G. Cerisola, C. Comninellis, *Electrochemistry Communications*, **3 (7)**, (2001) 336-339.
- [27] (falta referencia)
- [28] Chen, X., G. Chen, F. Gao and P.L. Yue, H. *Environmental Science & Technology*, **37 (21)** (2003) 5021-5026.
- [29] C. A. Martinez-Huitle, M.A. Quiroz, C. Comninellis, S. Ferro, A. DeBattisti, *Electrochimica Acta*, **50 (4)** (2004) 949-956.
- [30] H.J.H. Fenton, *Journal Chemical Society*. **65** (1894) 899
- [31] Sun, Y.,J.J. Pignatello. *Environmental Science Technology*. **27 (2)**, 1993 304–310.
- [32] C.A. Martínez-Huitle, E. Brillas. *Applied Catalysis B: Environmental* **87** (2009) 105–145.

- [33] Yiping Sheng., Shili Song, Xiuli Wang, Laizhou Song, Chunjia Wang, Honghong Sun, Xueqing Niu. *Electrochimica Acta* **56** (2011) 8651– 8656
- [34] A. El-Ghenymy, R. M. Rodríguez, C. Arias, F. Centellas, J. A. Garrido, P. L. Cabot, E. Brillas. *Science of the Total Environment* **408** (2010) 6062–6069
- [35] Marco Panizza., Giacomo Cerisola. *Electrochimica Acta* **56** (2010) 215–221.
- [36] E. Guinea, C. Arias, P. L. Cabot, J. A. Garrido, R. M. Rodríguez, F. Centellas, E. Brillas. *Water Research* **42** (2008) 499-511.
- [37] M.A. Oturan, J. Pinson, J. D. Deprez, B. Terlain. *New Journal of Chemistry*. **16** (6), (1992) 705–710.
- [38] D. Pletcher, *Acta Chem. Scand.* **53** (1999) 745–750.
- [39] M. Skoumal, RM Rodríguez, PL Cabot, F. Centellas JA Garrido, C. Arias, E. Brillas. *Electrochimica Acta* **54** (2009) 2077–2085.
- [40] Chia-Chi Su, An-Tzu Chang, L.M. Bellotindos, Ming-Chun Lu. *Separation and Purification Technology* **99** (2012) 8–13.
- [41] L.A. Pérez-Estrada, S. Malato, W. Gernjak, A. Agüera, E.M. Thurman, I. Ferrer, A.R.Fernández-Alba. *Environmental Science & Technology* **39** (2005) 8300–8306
- [42] J. P. Bound and N. Vaulvaulis, *Chemosphere*, **56**, (2004) 1143.
- [43] R. Andreozzi, V. Caprio, R. Marotta, D. Vogna. *Water Research* **37** (2003) 992.
- [44] M. Bender, W. Maccrhan *Environmental Science & Technology* **40** (2006) 516-522.
- [45] M. Klavarioti, D. Mantzavinos, D. Kassinos. *Environment International* **35** (2009) 402–417.
- [46] A.Y.-C. Lin, Y.-T. Tsai. *Science of theTotal Environment*, **407** (2009) 3793–3802.
- [47] M.J. Gomez, M. Petrovic, A.R. Fernandez-Alba, D. Barcelo, J. *Chromatogr. A* **1114** (2006) 224–233.
- [48] P.H. Roberts, K.V. Thomas. *Science of theTotal Environment* **356** (2006) 143–153.
- [49] M.J. Hilton, K.V. Thomas. *Journal of Chromatography A* **1015** (2003) 129–141.
- [50] S. Grujic, T. Vasiljevic, M. Lausevic. *Journal of Chromatography A* **1216** (2009) 4989–5000.

- [51] K.K. Barnes, D.W. Kolpin, E.T. Furlong, S.D. Zaugg, M.T. Meyer, L.B. Barber. *Science of the Total Environment* **402** (2008) 192–200.
- [52] M.J. Gomez, M.J. Martinez Bueno, S. Lacorte, A.R. Fernandez-Alba, A. Agüera. *Chemosphere* **66** (2007) 993–1002.
- [53] Jim T. Yu, Edward J. Bouwer, Mehmet Coelhan. *Agricultural Water Management* **86** (2006) 72-80.
- [54] K.K. Barnes, D.W. Kolpin, E.T. Furlong, S.D. Zaugg, M.T. Meyer, L.B. Barber. *Science of the Total Environment* **402** (2008) 192–200.
- [55] E. Brillas, I. Sirés, C. Arias, P.L. Cabot, F. Centellas, R.M. Rodríguez, J.A. Garrido. *Chemosphere* **58** (2005) 399-406.
- [56] NOM-073-ECOL-1994.
- [57] H.C. Arredondo Valdez , G. García Jiménez, S. Gutiérrez Granados a, C. Ponce de León. *Chemosphere* **89** (2012) 1195–1201.
- [58] C. Comninellis. *Electrochimica Acta*. **39** (1994) 1857-1862.
- [59] G. Foti, D. Gandini, Ch. Comninellis, W. Heanni, *Electrochemical and solid State letters* 1999 228-230
- [60] E. Moctezuma, E. Leyva, C. A. Aguilar, R. A. Luna, Carlos Montalvo. *Journal of Hazardous Materials* 243 (2012) 130-138.
- [61] J. A. Garrido, E. Brillas, P. L. Cabot, F. Centellas, C. Arias, R. M. Rodríguez. *Portugaliae Electrochimica Acta* **25** (2007), 19-41.
- [62] A. G. Trovo, R. F. Pupo Nogueira, A. Agüera, A. R. Fernandez-Alba, S. Malato. *Water Research* **46** (2012) 5374-5380.
- [63] I. Dalmázio, Tânia M.A. Alves, R. Augusti. *Journal of Brazilian Society*, Vol. **19**, No. 1,(2008), 81-88.
- [64] I. Sires, C. Arias, P.L. Cabot, F. Centellas, R.M. Rodríguez, J.A. Garrido, E. Brillas. *Environmental Chemistry I*, (2004), 26-28.
- [65] H.-R. Buser, , T. Poige., M.D. Müller. *Environmental Science & Technology* **32** (22) (1998) 3449-3456.
- [66] Hui Yu, Er Nie, Jun Xu, Shuwen Yan, William J. Cooper, Weihua Song. *Water Research* **47** (2013) 1909-1918.

- [67] R. Triebskorn, H. Caspe, A. Heyd, R. Eikemper, H.-R. Köhler, J. Schwaiger. *Aquatic Toxicology* **68** (2004) 151–166.
- [68] J.L. Oaks. *Fowler's Zoo and Wild Animal Medicine*. 2012. Chapter 46. 349-355
- [69] Hartmann., P. Bartels, U. Mau, M. Witter, W.V. Tümping, J. Hofmann, E. Nietzschman., *Chemosphere* **70** (2008), 453–461.
- [70] Myintsein, M., Zedda, M., Tuerk, J., Schmidt, T.C., Golloch, A., Von Sonntag, C.,. *Environment Science Technology* **42**, (2008) 6656–6662.
- [71] L. Rizzo, S. Meric, D. Kassinos, M. Guida, F. Russo, V. Belgiorno. *Water Resarch* **43**,(2009) 979–988
- [72] L.A. Pérez-Estrada, S. Malato, W. Gernjak, A. Agüera, E.M. Thurman,.I. Ferrer, A.R. Fernández-Alba. *Science Technology* **39** (2005) 8300–8306.
- [73] Zhao, X., Hou, Y., Liu, H., Qiang, Z., Qu, *Electrochimica Acta* **54**, (2009) 4172–4179.
- [74] E. Brillas, S. Garcia-Segura, M. Skoumal, C. Arias. *Chemosphere* **79** (2010) 605–612.

CAPÍTULO 2. DEGRADACIÓN DEL PARACETAMOL Y DICLOFENACO VÍA OXIDACIÓN ANÓDICA

2.1 Introducción

Este capítulo aborda la oxidación anódica del paracetamol y del diclofenaco. Se describen las condiciones seleccionadas para la degradación de ambos fármacos y los procedimientos empleados para el seguimiento hacia la degradación, así como los resultados derivados de este procedimiento.

Una vez seguida la degradación del paracetamol y del diclofenaco se muestran los cálculos de eficiencia energética en el tratamiento del efluente, de acuerdo a sus condiciones de degradación.

2.2 Sección experimental en **OA**

Se describirán en este apartado 2.2 lo referente a los experimentos realizados en **OA** de los dos fármacos de estudio, se detallan los reactivos utilizados en **OA**, y en el seguimiento de la degradación, así como las soluciones empleadas. También se describirá el sistema electrolítico que se empleó así como sus componentes, incluyendo la celda y la circulación del efluente en este sistema. Posteriormente, dentro de este mismo apartado 2.2 se describirán las condiciones de electrólisis la **OA**, así se detalla el muestreo que se realizó en los experimentos realizados.

2.2.1 Reactivos empleados en **OA**

Se utilizó paracetamol (Pa), diclofenaco (Dic) y sulfato de sodio (Na_2SO_4) grado reactivo de casa comercial Sigma Aldrich. **OA**. Además, se empleó agua destilada y desionizada preparada en las instalaciones de CIATEC.

Además se emplearon otros reactivos para los seguimientos de las degradaciones de los fármacos de estudio como son *p*-benzoquinona ($C_6H_4O_2$), *p*-nitroenol ($C_6H_5NO_3$) piperidina ($C_5H_{11}N$) de Merck. Nitrato de plata ($AgNO_3$), solución de NH_4OH al 2%, solución de $NaOH$ al 10%. En la sección de anexos se describirá el uso o las soluciones realizadas con cada uno de ellos.

2.2.2 Sistema electrolítico en OA

La degradación, tanto del paracetamol y del diclofenaco se realizó en un sistema electrolítico con un reactor de flujo continuo desarmable, permitiendo tener un buen manejo del mismo y una buena limpieza (Fig.10).

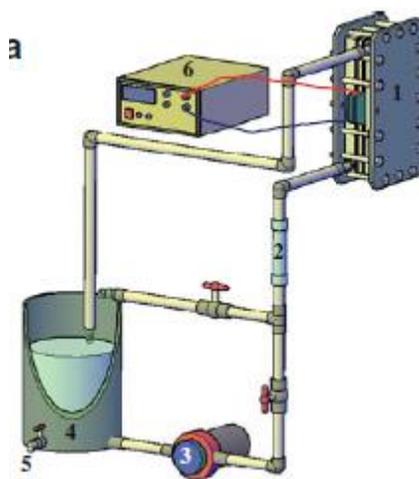


Figura 10. Esquema del sistema electrolítico empleado en la degradación de los fármacos.
(1) Celda electrolítica, (2) rotámetro, (3) bomba, (4) colector, (5) llave de desagüe, (6) fuente de poder.

Se empleó una celda electrolítica del tipo filtro prensa [75,76,77] de flujo continuo con un sistema de tubería de PVC que permite la recirculación del efluente del colector a la celda electrolítica. Para la degradación mediante OA se empleó un sistema de dos electrodos, utilizando un cátodo de acero inoxidable y ánodo de BDD, con un área aparente de 44 cm^2 [77, 78].

La celda electrolítica (Fig. 11 y 12), consta de dos placas metálicas, que presenta orificios que pueden seleccionarse para usarse para la entrada y salida del efluente. Su posición permite probar varias configuraciones de modo que el efluente puede entrar y salir por la misma cara de una placa, o entrar por un lado y salir por otro. Seguido por una serie de empaques, de modo que al cerrarse la celda no presente fugas del efluente.

En medio de la celda se coloca un conjunto de placas metálicas de acero inoxidable, uno será empleado como cátodo y la otra placa sirve como contacto, pues encima de ésta se coloca una placa de BDD, la cual será el ánodo en este sistema.

Finalmente, entre los electrodos se utiliza una placa difusora, la cual tiene la función de asegurar la difusión dentro de la celda mientras esté en operación.

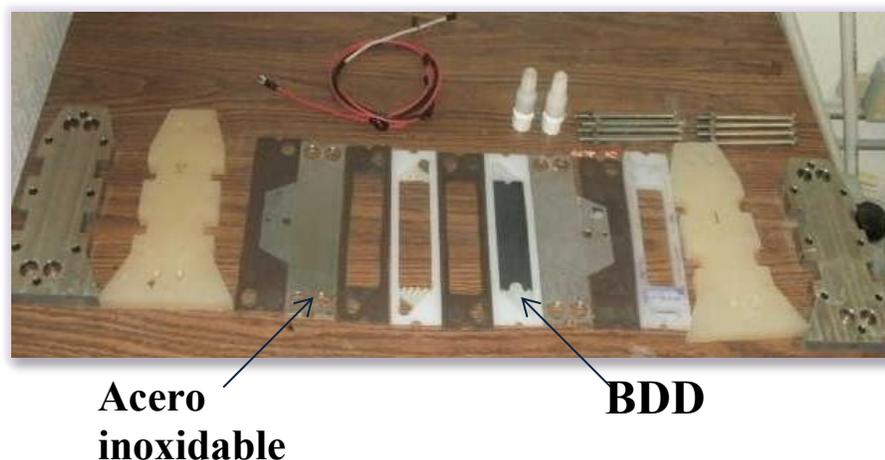


Figura 11. Componentes de la celda electrolítica tipo filtro prensa en OA, con ánodo de BDD y cátodo de acero inoxidable.

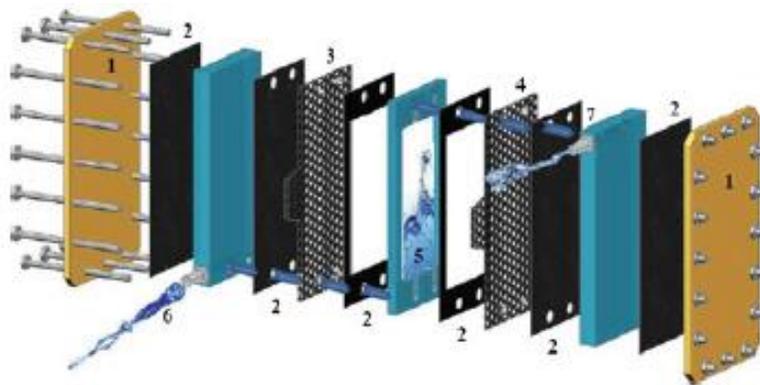


Figura 12. Esquema de circulación del efluente dentro de la celda electrolítica.

(1) placa final, (2) empaque, (3) ánodo de BDD, (4) cátodo de BDD en EF, cátodo de BDD en OA (5) difusor, (6) entrada del efluente a la celda, (7) salida del efluente de la celda hacia el colector.

El sistema en oxidación anódica para los fármacos seleccionados opera de esta manera:

Se coloca en el colector la solución a tratar. Dependiendo del caso de estudio puede ser paracetamol o diclofenaco a una concentración conocida y con un electrolito soporte compatible.

A continuación se prende la bomba y el efluente sube por la tubería hasta llegar al rotámetro, donde se ajusta la velocidad de flujo que va entrar a la celda electrolítica, en este caso a 2 L min^{-1} , asciende por ella y finalmente sale de la misma, continua por la tubería hasta regresar de nuevo al colector. Este proceso de recirculación sucede todo el tiempo que se tenga encendido el sistema.

Una vez encendida la bomba y recirculando el efluente por el sistema, se enciende la fuente de poder, la cual está conectada directamente a la placa metálica que funciona como cátodo y a la otra placa metálica sobre la cual se encuentra la placa de BDD, dando comienzo con esto la electrólisis.

Durante el proceso se pueden recolectar muestras del efluente para cuantificar la degradación del mismo y el proceso de electrólisis termina cuando después del tiempo seleccionado se apaga la bomba y la fuente de poder.

2.2.3 Condiciones de electrólisis en **OA**

Las variables de estudio que se analizaron en la oxidación anódica fueron dos principalmente. Concentración del fármaco y densidad de corriente empleada. Ambas variables aplicaron, tanto para paracetamol, como para el diclofenaco.

Las concentraciones de estudio fueron 100 ppm y 50 ppm con el objetivo de analizar si la concentración del efluente afecta al porcentaje de mineralización del mismo. En cuanto a la densidad de corriente ($J = \text{mA cm}^{-2}$), las condiciones que se analizaron fueron $J = 100, 200, 300$ y 400 mA cm^{-2} Porque de acuerdo a las propiedades del BDD [29], la cantidad de $^{\circ}\text{OH}$ que se forman sobre la superficie electródica es proporcional a la cantidad de densidad de corriente aplicada sobre la misma.

Los parámetros que se mantendrán constantes durante todos los experimentos de **OA** para los dos fármacos son: el tiempo de electrólisis, restringiéndose a tres horas, el volumen total de la solución en el colector 4 litros, y el electrolito soporte Na_2SO_4 0,05 M, y la velocidad de flujo de entrada a la celda de 2 L min^{-1} .

Así que sumando estas dos variables concentración y densidad de corriente, además de los parámetros que se mantienen fijos durante las electrólisis, se pretende encontrar las condiciones experimentales más eficaces para la degradación de los fármacos seleccionados mediante la técnica de oxidación anódica. Para lo cual se seguirá la presencia de los fármacos de interés en la solución mediante espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis), así como algunos posibles intermediarios de degradación. También se registra el porcentaje de mineralización del paracetamol y el diclofenaco mediante la medición y el análisis del carbono orgánico total (TOC) presente durante la electrólisis.

2.3 Muestreos en OA

Se tomaron 9 muestras en total durante cada uno de los experimentos de degradación del paracetamol. Una muestra inicial justo al comienzo de la electrolisis, luego otras 3 cada 10 minutos hasta completar media hora de tiempo. Posteriormente, se tomaron muestras del efluente cada media hora hasta completar las 3 horas de proceso.

Conforme se tomaron las muestras, se registró la tensión de celda que registraba la fuente de poder en ese momento, para poder hacer cálculos energéticos y de eficiencia. De modo al igual que el pH que registraba la solución en cada muestra.

A cada muestra se le hizo análisis de TOC para determinar el porcentaje de mineralización del fármaco, y también para análisis específicos de UV-Vis. Para el caso de paracetamol se hizo el seguimiento de un intermediario de degradación en específico de los que forman durante su electrólisis. Por su parte, para el de diclofenaco se hizo la cuantificación de unos de los iones inorgánicos resultantes producto de su proceso de mineralización.

A continuación, se presentarán los resultados encontrados en la degradación del paracetamol mediante esta técnica.

2.4 Resultados experimentales de la degradación de paracetamol mediante OA

A continuación se mostrarán los resultados encontrados en la degradación del paracetamol vía OA, así como las técnicas que se emplearon para el seguimiento de la degradación, así como las observaciones derivadas del uso de las mismas.

2.4.1 Degradación de paracetamol por OA, monitoreo mediante UV-Vis

Una vez realizados los procesos seleccionados de electrólisis de paracetamol, se procedió a obtener los espectros de absorción de las muestras recolectadas (Fig. 13). Esto

con el objetivo de observar el comportamiento del paracetamol en su proceso de degradación.

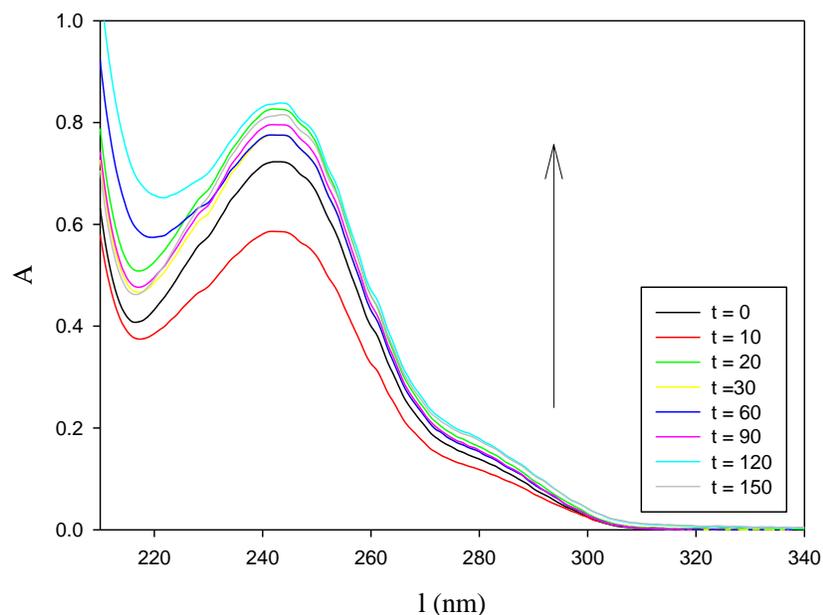


Figura 13. Espectros UV-Vis obtenidos de la oxidación anódica de 50 ppm de paracetamol en 0,05 M de Na_2SO_4 a 300 mA cm^{-2} sin regulación del pH, empleando ánodo de BDD en celda de flujo continuo tipo filtro prensa

Al analizar la muestra 1 ($t = 0$) se determinó el espectro base, el cual sirve como referencia de la concentración de paracetamol inicial del proceso. Este espectro concuerda con lo descrito en la literatura [79], registrando absorción máxima a una longitud de onda de 245 nm y una absorción de 0,7.

En la segunda muestra ($t = 10$ min.), se observa que el espectro muestra una disminución en cuanto a la absorción de la muestra; sugiriendo esto, que está bajando la concentración de paracetamol presente en el efluente tratado. Es decir, está en proceso de degradación la molécula del paracetamol.

Sin embargo, a partir de la muestra 3 ($t = 20$ min.) se observa un incremento en la absorción que registran los espectros obtenidos, incluso superior a la obtenida en la muestra

inicial. Esto en apariencia indicaría que hay mayor cantidad de paracetamol conforme pasa el tiempo de electrólisis.

Investigando este aparente aumento en la cantidad de fármaco presente en el efluente, se encontró en la literatura que los subproductos intermedios de degradación del paracetamol tienen longitudes de onda de absorción muy cercanas a la del paracetamol [60]. Por lo que se sobreponen los espectros, resultando esto en una mayor absorción en la muestra, en un efecto hipercrómico, indicando con ello que en las muestras analizadas durante la electrólisis no solo está presente el paracetamol, a la vez se están presentes en solución sus productos de degradación.

En la tabla 4 se indican los principales intermediarios que se pueden producir en la degradación del paracetamol, así como su longitud de onda de absorción.

Tabla 4. Compuestos intermediarios resultantes de la degradación del paracetamol	
Compuesto	λ Max.(nm)
<i>p</i> -aminofenol	235
<i>p</i> -nitrofenol	320
<i>p</i> -benzoquinona	250
<i>p</i> -hidroquinona	220

Como no fue posible determinar por separado en UV-Vis los intermediarios resultantes de la degradación, del paracetamol inicial, se procedió a analizar cuál de estos intermediarios era factible de seguir, tanto en UV-Vis, como con técnicas de análisis funcional.

Analizando las rutas de degradación de la molécula de paracetamol reportadas mediante diversas metodologías [44,60,61,62], se analizaron los intermediarios de reacción posibles que se formen por la acción de $^{\circ}\text{OH}$ [23,60,61], así como las similitudes y diferencias entre dichos intermediarios para determinar cuál de estos es el intermediario de más fácil seguimiento.

Tomando como referencia base el mecanismo propuesto por Moctezuma y col. (Fig. 14) [60] se observó que tanto el paracetamol y sus intermediarios son fenoles disustituídos (*p*-amino fenol, *p*-nitrofenol, *p*-hidroquinona), por lo que se intentó seguirlos mediante técnicas UV, no resultando esto posible porque estas técnicas tienen muchas restricciones en cuanto a los sustituyentes del fenol, así como en su posición en el anillo bencénico. Lo siguiente fue tratar de seguir la formación de la *p*-benzoquinona, porque este compuesto presenta ya un carácter distinto al fenólico por tratarse de una disustitución del tipo carbonilo sobre el anillo.

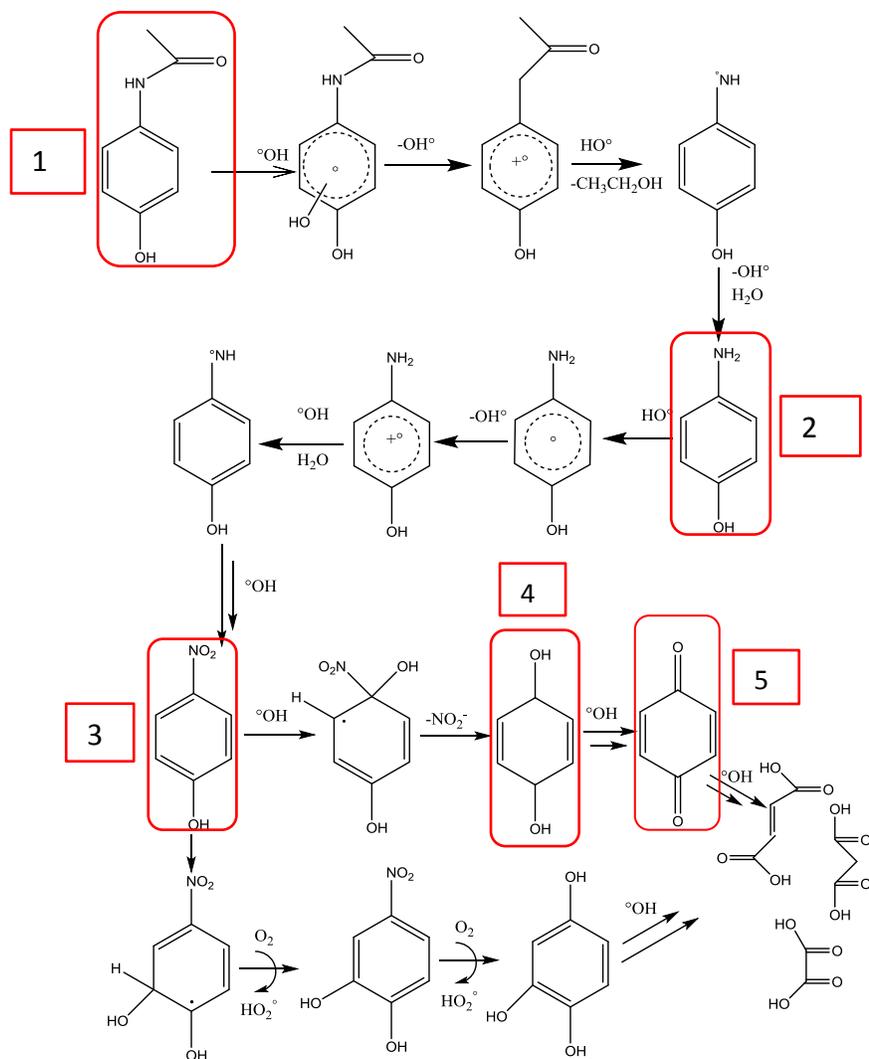


Figura 14. Mecanismo de degradación de paracetamol propuesto por Moctezuma y col. [41]. Encerrados en rojo los intermediarios de degradación resultantes principales. En orden de aparición de izquierda a derecha: (1) paracetamol, (2) *p*-aminofenol, (3) *p*-nitrofenol, (4) *p*-hidroquinona, (5) *p*-benzoquinona.

Consultando en técnicas de análisis funcional, se encontró que la técnica del reactivo de Tollens [80], es sensible para la *p*-benzoquinona. Así que se procedió a encontrar su presencia en las muestras procedentes de la **OA** del paracetamol.

2.4.2 Seguimiento de la degradación del paracetamol mediante reactivo de Tollens

El reactivo de Tollens (Anexo 1), se forma por la adición de hidróxido de amonio a una solución de nitrato de plata, en donde en un principio se da la formación de un precipitado café; Si se continúa con la adición del NH_4OH este precipitado se disuelve y da la formación de un complejo soluble de diamiohidróxido de plata ($\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$), la cual reacciona con los compuestos aldehídos mediante la formación de un espejo de plata en la superficie de la solución, es decir por la reducción de la plata de Ag^{+1} a Ag^0 (Rx. 22).



La reacción de Tollens es específica para detectar la presencia de *p*-benzoquinona (producto que se desea determinar para confirmar la degradación del paracetamol), por la formación inmediata de un precipitado oscuro característico.

Para probar si esta reacción es útil para el seguimiento de la degradación del paracetamol, se probó el reactivo de Tollens en paracetamol, en *p*-nitrofenol otro de los subproductos de degradación y en *p*-benzoquinona.

Al analizar estas reacciones, se observa que tanto el paracetamol y el *p*-nitrofenol no son susceptibles al reactivos de Tollens por su naturaleza propia carente de sustituyentes del tipo aldehídos, ni cetónicos. En cambio *p*-benzoquinona si es sensible a este reactivo, debido al tautomerismo ceto-enol de compuesto α - β insaturado que se da en su estructura, volviéndose la *p*-benzoquinona, susceptible al reactivo de Tollens, manifestándose en la formación inmediata del precipitado esperado. Por lo tanto, después de analizar estas reacciones, el reactivo de Tollens es útil para el seguimiento de la degradación de la molécula del paracetamol, debido que al llegar al intermediario *p*-benzoquinona cambia su carácter químico de ser un fenol disustituido a un compuesto del tipo quinona (Fig. 15).

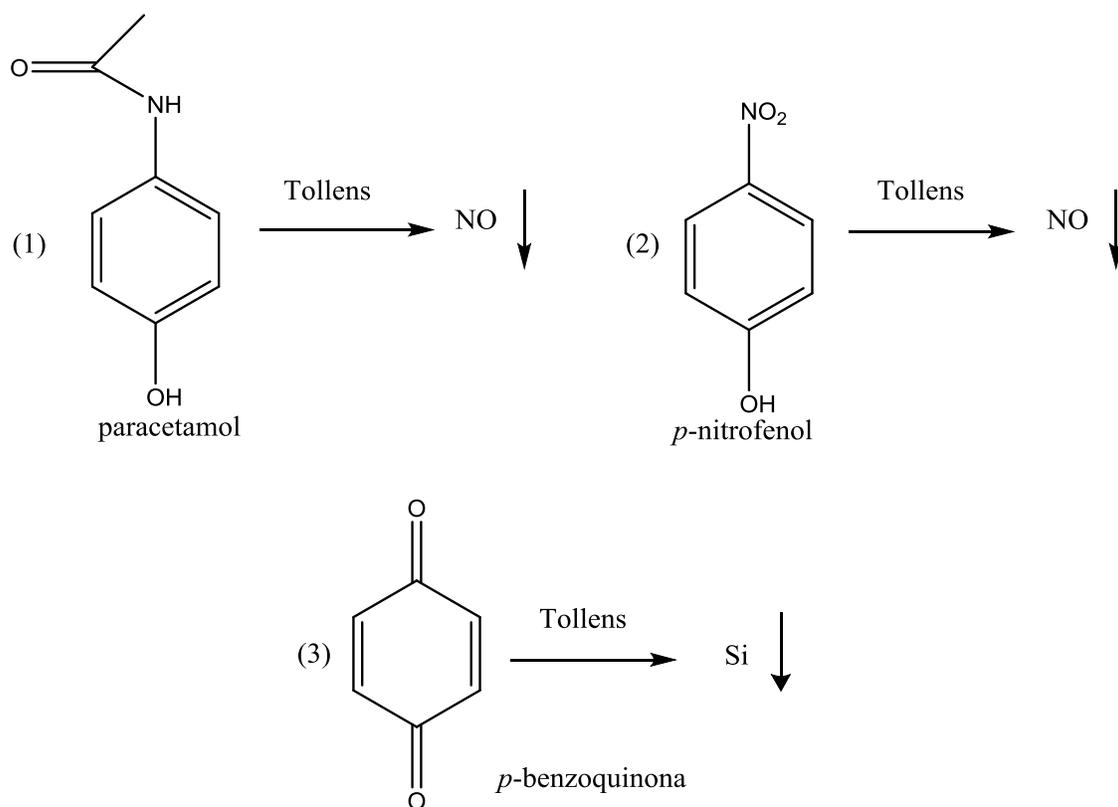


Figura 15. Productos probados con reactivos de Tollens. (1) paracetamol, (2) *p*-nitrofenol, (3) *p*-benzoquinona

Se aplicó el reactivo de Tollens a las muestras recolectadas durante las electrólisis en **OA** del paracetamol. Obteniendo los siguientes resultados (Fig. 16).

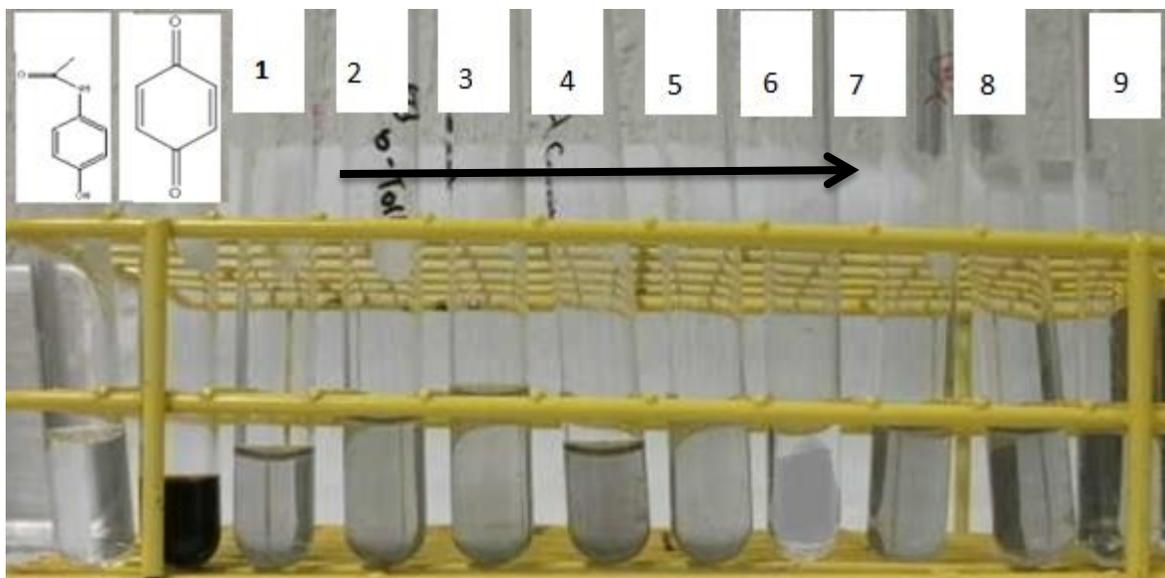


Figura 16. Muestras de **OA** sometidas al reactivo de Tollens

El primer tubo de ensayo contenía una muestra de paracetamol disuelta en agua de la misma concentración de estudio. El segundo tubo es una muestra de *p*-benzoquinona en agua y los siguientes nueve tubos son de las muestras obtenidas de la **OA**.

Al aplicarles el reactivo se observó que efectivamente en el primer tubo no ocurrió ningún tipo de reacción. Seguido que en el segundo tubo se obtuvo el precipitado negro indicativo de una gran cantidad de *p*-benzoquinona en el medio.

Para las muestras provenientes de **OA**, el tubo 1 que contenía la muestra inicial no mostró el precipitado indicativo, la degradación no ha comenzado. A partir del tubo 2 y el resto de los tubos recolectados de la electrólisis, se obtiene la formación de un leve precipitado gris inmediatamente, demostrando la presencia de la *p*-benzoquinona a los 10 minutos de dar por inicio la **OA**. Este color es más débil que en el segundo tubo el de *p*-benzoquinona, debido a la concentración de la muestra.

Los resultados presentados en esta serie de tubos mediante el reactivo de Tollens muestran que al no reaccionar el tubo 1 de las muestras recolectadas, muestra que la reacción de oxidación se da en la superficie anódica en la celda electrolítica. Pero no desde que se aplicamos la corriente, sino en el momento que el material electrolítico alcance el

sobrevoltaje adecuado para dar inicio a la descomposición de la molécula de agua en los $^{\circ}\text{OH}$.

Es por esto, que en el tubo 2 del muestreo, donde ya ha ocurrido la electrólisis es que ya se empieza a encontrar la presencia de la molécula de *p*-benzoquinona aún en baja cantidad, y con ello el resto del proceso de oxidación de la molécula de paracetamol, debiéndose a que la formación de los $^{\circ}\text{OH}$ se da durante el resto del tiempo de electrólisis.

Además, se observa en el tubo 3 y los siguientes que estas muestras son susceptibles al reactivo de Tollens, de modo que durante todo el tiempo de electrolisis restante se da la oxidación del anillo bencénico presente en la molécula de paracetamol.

Una vez que se determinó cualitativamente la presencia del intermediario de degradación *p*-benzoquinona mediante **OA**, se procedió a buscar dentro las técnicas analíticas espectroscópicas una técnica sensible en UV-Vis cuantitativa que nos permitiera el seguimiento de este intermediario en medio acuoso.

2.4.3 Cuantificación UV-Vis de *p*-benzoquinona

De acuerdo a la técnica reportada por Madele Iskander (Anexo 2) y col. [81] de 1995. Es posible determinar la presencia de *p*-benzoquinona en medio acuoso y a baja concentración del mismo. Mediante la lectura de un compuesto proveniente de la reacción entre la *p*-benzoquinona y la piperidina denominado 1,(-diperidil, 1,4 benzoquinona) (Fig. 17); este es un compuesto es estable, de alta intensidad de color, y posee una longitud de onda absorción máxima (λ_{max}) de 380 nm, pudiendo obtener una curva de calibración confiable y sensible a la presencia de *p*-benzoquinona.

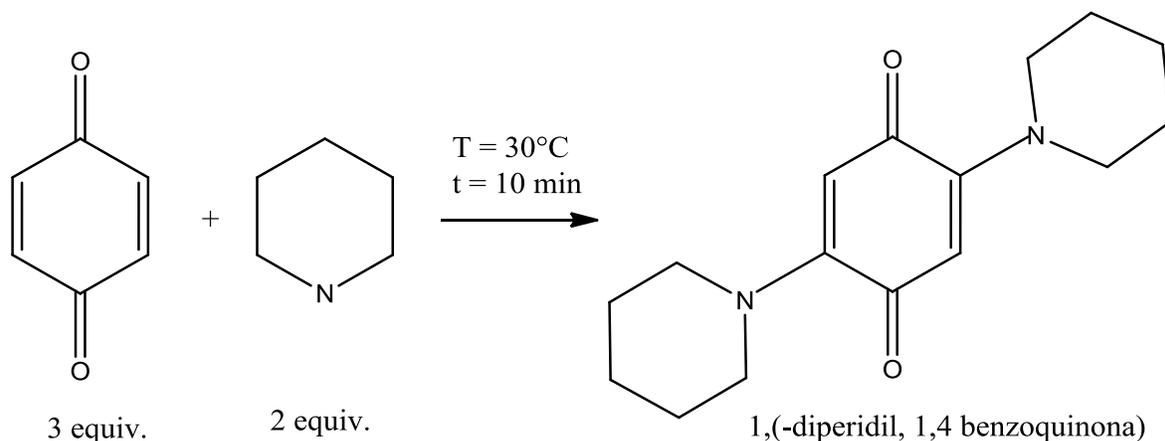


Figura 17. Reacción para el seguimiento de la *p*-benzoquinona en UV-Vis

Para comprobar la sensibilidad del método, se elaboró una curva de calibración, tomando la lectura de varios espectros a bajas concentraciones conocidas de *p*-benzoquinona en el medio en el que se efectuó la electrólisis del paracetamol (Na_2SO_4 0,05 M) (Fig. 18). Determinando que el espectro de absorción efectivamente registraba su máximo de absorción a 380 nm, sin desplazamiento alguno por la presencia de paracetamol o el sulfato de sodio. Con esta lectura se elabora una curva de calibración (Fig. 19), la cual presenta buen coeficiente de correlación, por lo cual esta técnica es útil en el seguimiento de la presencia de *p*-benzoquinona en la degradación del paracetamol en medio acuoso.

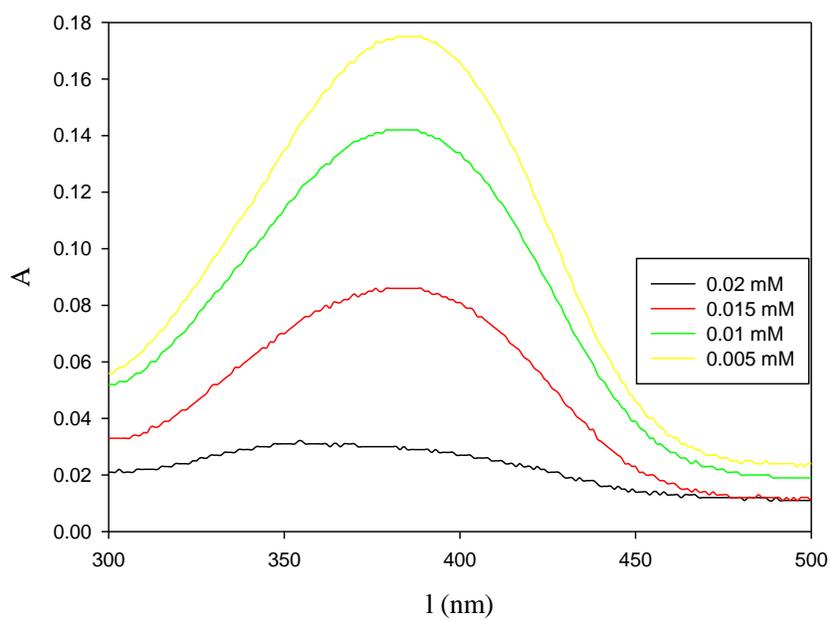


Figura 18. Espectros de absorción de *p*-benzoquinona a baja concentración, en Na_2SO_4 0,05M

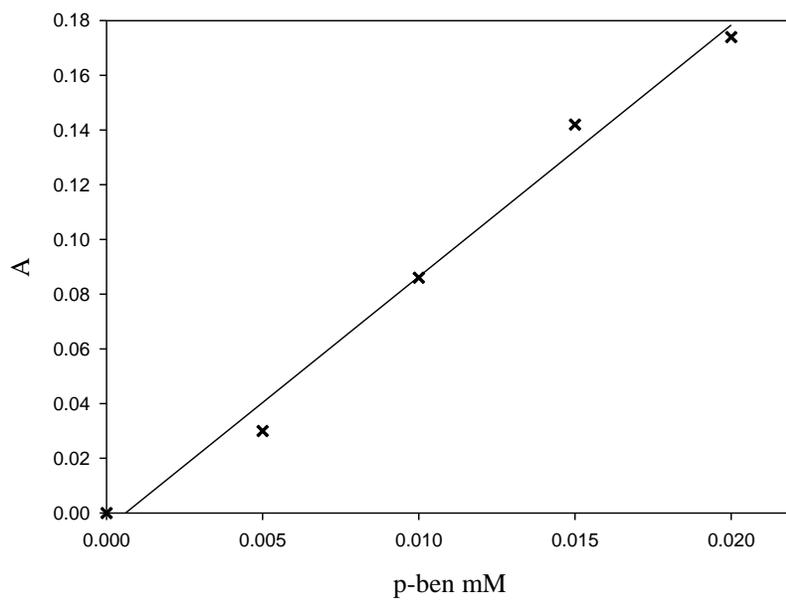


Figura 19. Curva de calibración de *p*-benzoquinona, en Na_2SO_4 en 0,05 M

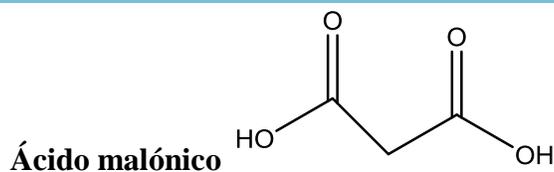
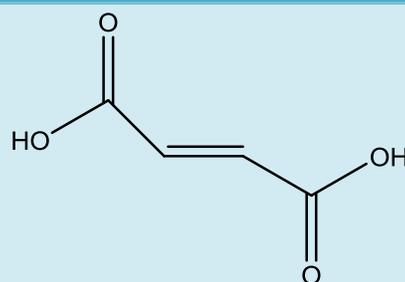
Con la curva de calibración elaborada, se procedió a tratar las muestras procedentes de la OA del paracetamol. Obteniéndose las siguientes concentraciones de *p*-benzoquinona (Tabla 5):

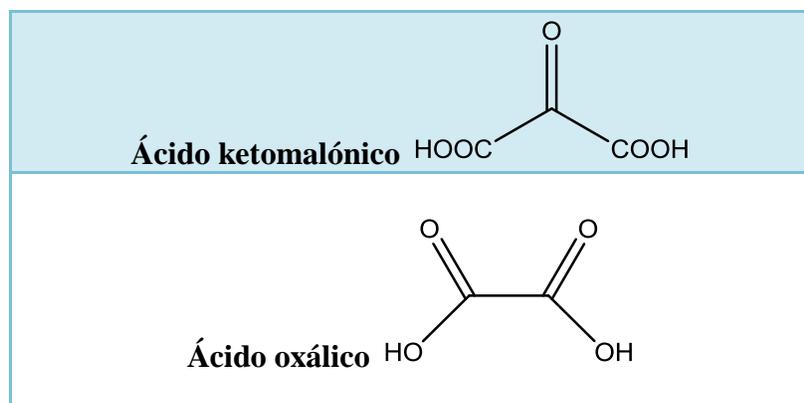
Tabla 5. Cuantificación de *p*-benzoquinona durante OA del paracetamol

M ₈	0,02 mM
M ₆	0,07 mM
M ₅	1,01 mM
M₄	1,13 mM
M ₂	0,007 mM

Los datos de la cuantificación indican un máximo de la presencia de *p*-benzoquinona durante la OA en la muestra 4, la cual es recolectada a los 30 minutos de iniciada la electrólisis. Siendo esto indicio de que la oxidación del anillo bencénico del paracetamol llega a su máximo en la segunda media hora de proceso. Dedicándose el resto de la electrólisis no solo a la degradación del paracetamol y la producción de la *p*-benzoquinona, sino también a la oxidación del resto de los subproductos que se generan de la oxidación de la *p*-benzoquinona, como son ácidos orgánicos de cadena corta (tabla 6).

Tabla 6. Productos procedentes de la oxidación de la *p*-benzoquinona [41,44]





Una vez probada la efectiva degradación del paracetamol vía **OA**, se procedió a analizar en qué momento de la electrólisis presente dejaba de haber paracetamol presente- Esto con la finalidad de saber si los espectros UV-Vis pertenecientes a las muestras de electrólisis después de los 10 minutos de inicio, son solo señal de los productos de oxidación del paracetamol, o son éstos, además del paracetamol. Además de poder determinar si el tiempo de electrólisis es el adecuado.

2.4.4 Detección de paracetamol con FeCl₃

Cualitativamente, la presencia de paracetamol puede determinarse mediante el uso de una solución de FeCl₃ [82]. Al añadirse unas gotas de dicha solución en la muestra que se sospecha la presencia de paracetamol da lugar a un precipitado color rojizo, que hace evidente la presencia del paracetamol en el medio.

Con esta idea en mente, las muestras recolectadas durante la **OA** de paracetamol se sometieron a la prueba de detección de paracetamol con FeCl₃ (Fig. 20). El análisis de FeCl₃ se realizó en tubos que al mismo tiempo fueron analizados con el reactivo de Tollens. Esto con el fin de observar en cuales tubos se registraba la presencia de paracetamol y al mismo tiempo *p*-benzoquinona, producto proveniente de su degradación oxidativa. A continuación se detallaran en especial los resultados de la prueba con FeCl₃.

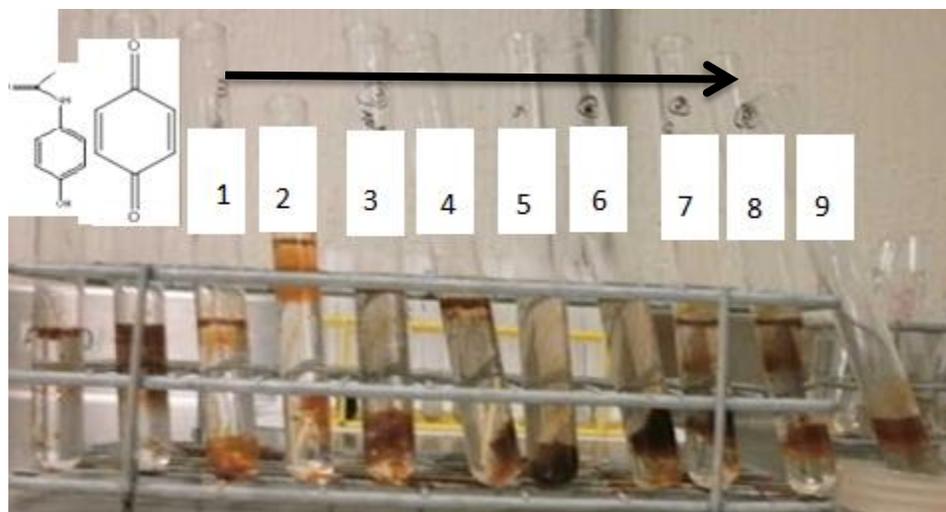


Figura 20. Detección de paracetamol durante la OA con FeCl_3

Sobre un tubo de solución de paracetamol referencia se formó el precipitado rojizo esperado y siendo este negativo a Tollens. Este tubo es una referencia de aspecto debe tener la muestra a analizar si esta posee paracetamol.

A continuación se analizó un segundo tubo con una solución de *p*-benzoquinona como referencia, en donde no se observó el precipitado rojizo de esperarse a la presencia de paracetamol y si fue positivo a Tollens.

Con estos tubos como referencia. Se procedió a analizar las muestras de **OA**, ahora bien, el tubo uno el del inicio de la electrólisis presentó un carácter positivo al FeCl_3 pero negativo a Tollens, confirmando que no se ha iniciado la degradación del paracetamol.

En el tubo 2 se observa la presencia del precipitado de paracetamol por acción del FeCl_3 , y un muy leve tono de gris proveniente del reactivo de Tollens, indicio de formación de *p*-benzoquinona.

Ahora bien, en el tubo 3 se constataba tanto la presencia del paracetamol por el precipitado rojizo del FeCl_3 como la de *p*-benzoquinona, encontrándose este subproducto

una cantidad mayor que el tubo anterior. Esto se puede afirmar por la tonalidad grisácea más intensa que la del tubo anterior.

De igual manera, se presenta esta la presencia de paracetamol y de *p*-benzoquinona en los tubos 4 al 9. Se observa que la presencia de *p*-benzoquinona en mayor cantidad, se da en los tubos 4 y 5, es decir en la segunda media hora se da la mayor formación de *p*-benzoquinona, afirmándose esto porque son los 2 tubos con la tonalidad grisácea más intensa de las muestras recolectadas.

Es de observar que en los 9 tubos de muestra se observa la presencia de precipitado del reactivo de FeCl_3 . Se puede afirmar que el paracetamol no es consumido para su degradación total, en estas condiciones de operación. Otra afirmación que se puede hacer es que la absorbancia determinada en las muestras en UV-Vis, efectivamente pertenece a una sobre posición de dos compuestos que absorben a longitudes de onda muy cercana, por lo cual la señal aparenta ser una sola y se intensifica.

Ahora que observamos que efectivamente se da la oxidación de la molécula de paracetamol, se procedió a analizar cuanto paracetamol presente en las condiciones designadas pasa totalmente a ser mineralizado. Esto puede cuantificarse con el análisis del abatimiento del carbono orgánico total presente en el efluente.

2.4.5 Análisis de la mineralización del paracetamol mediante TOC

Para poder determinar el grado de mineralización que se da de paracetamol en cada una de las condiciones de electrólisis seleccionadas. En cada experimento se tomaron muestras del efluente a los tiempos acordados y se cuantificó la cantidad de carbono orgánico total que registró una de estas muestras y se contrastó con la cantidad de TOC inicial de dicho experimento. Eso se realizó con la intención de observar el abatimiento de la cantidad de TOC presente conforme avanza el tiempo de electrólisis, cuando incrementar la densidad de corriente, a las dos concentraciones de estudio (Fig. 21 y 22).

En la figura 21 se muestra el abatimiento de la cantidad de carbono orgánico total presente en una muestra de paracetamol de 50 ppm, a las diferentes densidades de corriente seleccionadas para electrólisis. En donde se observa que el descenso del TOC es gradual y aumenta conforme se aumenta la densidad de corriente impuesta a la celda electrolítica

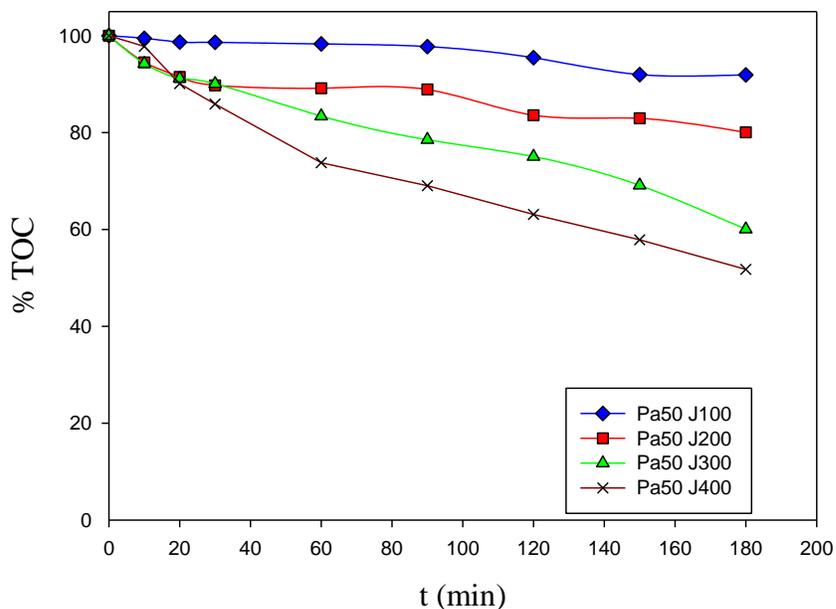


Figura 21. Abatimiento del TOC contra el tiempo en oxidación anódica, en la degradación de 50 ppm de paracetamol en 0,05 M de Na_2SO_4 empleando ánodo de BDD, en celda de flujo continuo tipo filtro prensa. A diferentes densidades de corriente: 100 mA cm^{-2} \blacklozenge , 200 mA cm^{-2} \blacksquare , 300 mA cm^{-2} \blacktriangle y 400 mA cm^{-2} \times , sin regulación del pH

Por su parte, la figura 22 muestra el abatimiento del TOC a una muestra de paracetamol de 100 ppm, a las diferentes densidades de corriente analizadas. En esta figura se observa nuevamente como sucede en la figura anterior, que el descenso en el TOC va en aumento conforme se incrementa la densidad de corriente empleada.

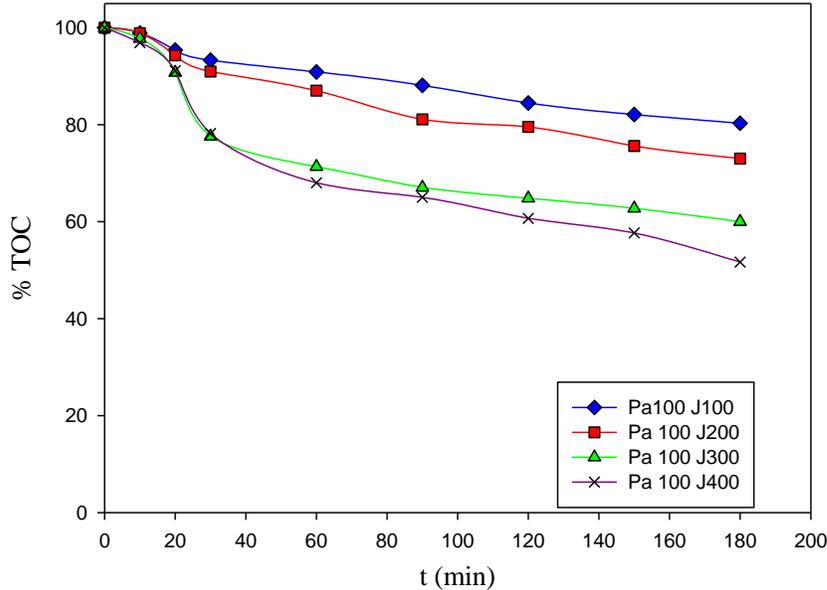


Figura 22. Abatimiento del TOC del paracetamol contra el tiempo en oxidación anódica, en la degradación de 100 ppm de paracetamol en 0,05 M de Na_2SO_4 empleando ánodo de BDD, en celda de flujo continuo tipo filtro prensa. A diferentes densidades de corriente: 100 mA cm^{-2} \blacklozenge , 200 mA cm^{-2} \blacksquare , 300 mA cm^{-2} \blacktriangle y 400 mA cm^{-2} \times , sin regulación del pH

En los de concentración de paracetamol (100 y 50 ppm) analizados, se observa que el descenso en %TOC es similar, de acuerdo a cada densidad de corriente aplicada. Obteniendo un abatimiento del TOC del 10% cuando se emplea una $J = 100 \text{ mA cm}^{-2}$, e incrementándose el descenso de TOC en cada densidad de corriente analizada. Encontrando que el mayor abatimiento de TOC se da al usar $J = 400 \text{ mA cm}^{-2}$ llegando a un abatimiento del 50% del TOC.

Estos resultados hacen llegar a la conclusión de que para OA en la degradación de paracetamol, el abatimiento del %TOC depende de la densidad de corriente aplicada durante la electrólisis, en este caso particular de estudio.

De acuerdo a lo reportado por Brillas y col. [55] en la degradación de paracetamol mediante OA en microelectrólisis con ánodo de Platino y BDD contra cátodo de acero inoxidable a un intervalo de pH de 2 a 12, se determinó que con ambos ánodos se da la

degradación de este fármaco dentro del pH estudiado. Determinando que en BDD se generan mucho más radicales OH° que en Pt y muestra un comportamiento para la degradación del paracetamol muy similar en todo el rango de pH estudiado. Por lo cual el pH no es un factor importante en la degradación del paracetamol, por lo que no es necesario regular el pH en la OA de este fármaco. Además, de que el pH se mantuvo sin mucha variación durante el tiempo de electrólisis en cada experimento realizado.

Con los resultados del abatimiento del TOC, el registro continuo de la tensión de celda el pH en cada experimento, se procedió a realizar los cálculos pertinentes para determinar la cantidad de energía eléctrica empleada en el proceso de mineralización de la molécula de paracetamol, así como la eficiencia de la degradación del paracetamol con OA.

2.5 Cálculos de consumo energético en la OA del paracetamol

Para determinar la eficacia del proceso de oxidación anódica del paracetamol a las condiciones seleccionadas de análisis, se calculó el consumo de energía efectiva que se emplea para la degradación. Es necesario para esto definir los siguientes conceptos y ecuaciones [83].

- C_{EM} (Consumo energético): cantidad de energía consumida durante el proceso de mineralización a un tiempo t [83].

$$C_{EM} (kWhm^{-3}) = \frac{E_{cell} \times i \times t}{V_s} \quad (i)$$

E_{cell} [=] tensión de celda que registra la fuente de poder, en volts $\left(V = \frac{W}{A} * \left(\frac{1kW}{1000W} \right) \right)$

i [=] corriente aplicada al sistema en Amperes

V_s [=] volumen de la solución, en metros cúbicos $\left(\frac{L}{1000} \right)$

- CE_{TOC} (Consumo energético por unidad de masa de TOC): Cantidad de energía consumida en función de la cantidad de masa en TOC presente, a un tiempo t [84].

$$CE_{ETOC}(kWh(gTOC)^{-1}) = \frac{C_E}{\Delta(TOC)_{exp}} \quad (ii)$$

TOC_{exp} [=] Contenido de TOC en solución un tiempo determinado (gm⁻³)

- **EC** (Electricidad consumida): Es la electricidad que se consume en el proceso durante el tiempo de electrólisis en Watt por hora.

$$EC(Wh) = J \times V \times t \times A_e \quad (iii)$$

J [=] densidad de corriente, en Am⁻²

A_e [=] área electródica activa m²

- **η %** (Eficiencia de degradación): Es porcentaje efectivo de degradación del efluente en análisis de en función de la cantidad de TOC presente al inicio y al final de la electrólisis [83].

$$\eta(\%) = \frac{[TOC_0 - TOC_f]}{TOC_0} \times 100 \quad (iv)$$

Una vez definidos estos conceptos se presentan los resultados obtenidos en los diferentes casos de **OA** de estudio. Los resultados mostrados pertenecen al tiempo de la novena muestra, es decir a las tres horas de electrólisis (Tabla 7).

Tabla 7. Consumo energético en OA de paracetamol

Ensayo	pH prom	E _{cell} (V) prom	TOC ₀ mgL ⁻¹	TOC _f mgL ⁻¹	ΔTOC mgL ⁻¹	CE _M kWhm ⁻³	CE _{TOC} kWhTOCg ⁻¹	EC Wh	η %
Pa50 J100	4,19	0,24	37,50	34,18	3,03	0,99	0,32	3,96E-08	8,08
Pa50 J200	4,84	0,67	37,51	30,03	7,48	4,62	0,61	1,85E-07	19,94
Pa50 J300	4,97	0,95	31,83	19,12	12,71	9,9	0,77	3,96E-07	39,93
Pa50 J400	4,69	1,00	33,28	17,23	16,05	13,2	0,82	5,28E-07	48,22
Pa100 J100	5,13	0,4	47,19	37,89	9,3	1,32	0,14	5,28E-08	17,88
Pa100 J200	5,11	0,56	50,56	36,92	13,64	3,3	0,24	1,32E-07	21,14
Pa100 J300	5,21	0,911	51,54	30,93	20,61	9,9	0,48	3,96E-07	32,98
Pa100 J400	5,44	1,18	51,44	26,58	24,86	15,84	0,63	3,80E-05	39,30

La primera columna corresponde al experimento de oxidación anódica analizado, mostrando la concentración de paracetamol analizada y la densidad de corriente empleada. La segunda columna corresponde al valor de pH promedio registrado en cada caso particular de OA, observándose que esto no varía significativamente conforme ocurre la electrólisis.

La tercera columna corresponde al valor de tensión de celda E_{cell} promedio que registró cada experimento de OA, observándose el valor de E_{cell} aumenta conforme se incrementa la densidad de corriente empleada en cada experimento. Registrándose los máximos valores de tensión de celda en los casos que se aplica J = 400 mA cm⁻².

La cuarta y quinta columna corresponden a los valores que registró cada experimento de TOC inicial y TOC final, mientras que la sexta columna muestra la diferencia de TOC al inicio y al final de cada experimento. Con los valores de estas columnas es con los que se realizan los cálculos de eficiencia energética con las ecuaciones mostradas anteriormente y estos se muestran en la séptima (CE_M), octava (CE_{TOC}), novena (EC) y décima (η).

En la tabla 7 se observa que conforme se aumenta el valor en la densidad de corriente se incrementa el porcentaje de eficiencia de degradación (η). Sin embargo, esto trae consigo un aumento la cantidad de energía eléctrica que se emplea para llevar a cabo el abatimiento del TOC en cada electrólisis realizada. Donde efectivamente con el aumento de J si se degrada más cantidad de materia orgánica, pero a un costo energético mayor a cada gramo de TOC degradado. Los valores más altos de consumo energético se presentan encerrados en círculos rojos los valores más altos, perteneciendo estos valores a los casos donde se da la mayor cantidad de densidad de corriente aplicada.

Estas observaciones en los incrementos de corriente y eficiencia se deben a que entre más sea la densidad de corriente aplicada a la superficie electródica del BDD, donde es mayor la cantidad de $^{\circ}\text{OH}$ que se producen en su superficie y por ende, aumenta la cantidad de paracetamol que entra al proceso de oxidación anódica a través del tiempo de electrólisis. No fue posible lograr un abatimiento mayor al 50% del TOC del paracetamol debido a que no fue posible en este tiempo determinado para la electrólisis degradar todos los subproductos procedentes de la oxidación del paracetamol, incluyendo los ácidos orgánicos de bajo peso molecular resultantes.

Es por ello que la **OA** la eficiencia de degradación está en función de la corriente aplicada con llevando esto un gasto eléctrico mayor. Dejando la concentración como un factor no determinante en la **OA** del paracetamol, siendo la densidad de corriente el factor trascendental en este tipo de proceso de oxidación.

2.6 Eficiencia de corriente de mineralización en la **OA** del paracetamol

Para poder determinar en qué momento la corriente aplicada al sistema promueve la mayor degradación de la molécula de paracetamol durante la electrólisis, es necesario conocer la ecuación de mineralización completa del paracetamol [55,57].



Y emplearla en la ecuación de porcentaje de eficiencia de corriente de mineralización [55,74]:

$$\text{MCE}\% = \frac{[nFV_s\Delta\text{TOC}_{\text{exp}}]}{[4,32 \times 10^7 * mIt]} \times 100 \quad (v)$$

Donde n es el número de electrones involucrados en la reacción, F la constante de Faraday, V_s el volumen de la solución en litros, $\Delta\text{TOC}_{\text{exp}}$ es la variación entre el valor de TOC al inicio y al final la electrólisis, m es el número de carbonos provenientes de la molécula original, I es la corriente aplicada al sistema en amperes, t es el tiempo de electrólisis en horas. Además, se utiliza un factor de conversión $4,32 \times 10^7$.

Una vez calculado el porcentaje de eficiencia de corriente de mineralización se grafica contra la carga impuesta al sistema ($Q = \text{AhL}^{-1}$) a las diferentes electrólisis analizadas en las dos concentraciones de estudio (Fig. 23 y 24) [55, 84].

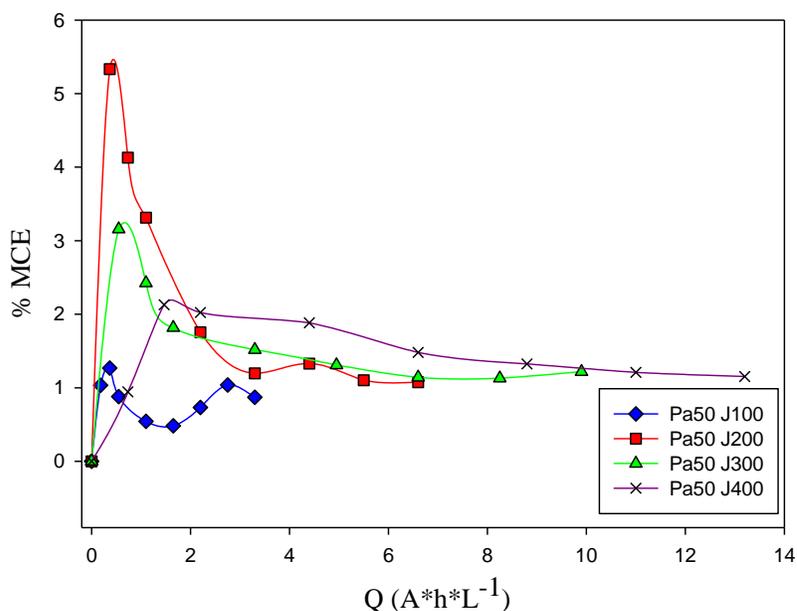


Figura 23. Porcentaje de eficiencia de corriente de mineralización contra la carga impuesta en oxidación anódica, en la degradación de 50 ppm de paracetamol en 0,05 M de Na_2SO_4 empleando ánodo de BDD, en celda de flujo continuo tipo filtro prensa. A diferentes densidades de corriente: 100 mA cm^{-2} ◆, 200 mA cm^{-2} ■, 300 mA cm^{-2} ▲ y 400 mA cm^{-2} ×, sin regulación del pH

De la figura 23 se puede observar que en todos los experimentos de OA a 50 ppm, la mayor eficiencia corriente eléctrica que efectivamente se emplea en mineralización de la molécula de paracetamol se da dentro $Q = 2$ (primera media hora de electrólisis). El resto de la energía que se aplica en el sistema es para degradar los subproductos resultantes de la degradación del paracetamol. Obteniéndose el valor máximo de eficiencia en el experimento en el cual se aplica una densidad de corriente de 200 mA cm^{-2} . Por lo que a densidades mayores (300 y 400 mA cm^{-2}) la energía aplicada al sistema no se utiliza eficientemente para la mineralización completa del paracetamol a esta concentración. Finalmente se observa que a 100 mA cm^{-2} se da la menor eficiencia de corriente de mineralización.

Esto contrasta con lo obtenido en el abatimiento de TOC, donde el mayor descenso en la cantidad de materia orgánica se dio a las corrientes más altas ($300\text{-}400 \text{ mA cm}^{-2}$). A continuación se presenta la eficiencia de corriente de mineralización de paracetamol a 100 ppm

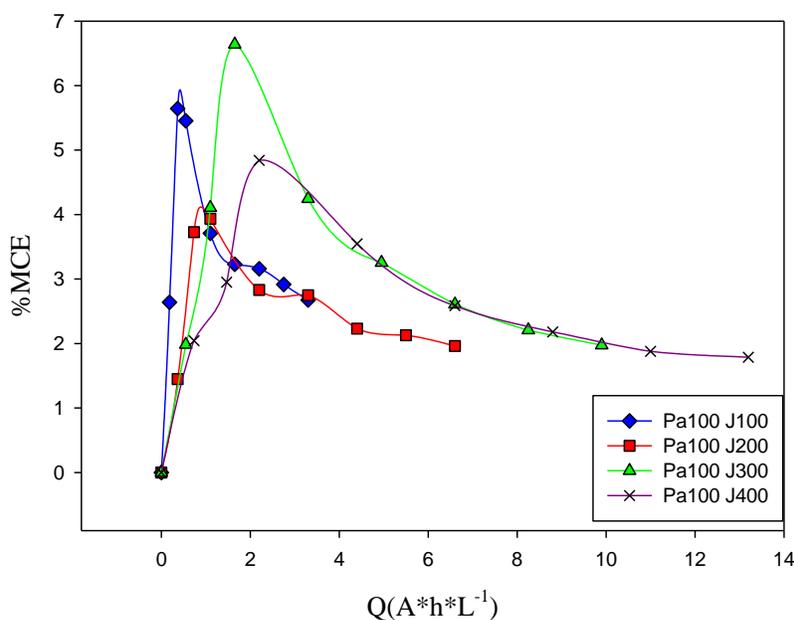


Figura 24. Porcentaje de eficiencia de corriente de mineralización contra la carga impuesta en oxidación anódica, en la degradación de 100 ppm de paracetamol en $0,05 \text{ M}$ de Na_2SO_4 empleando ánodo de BDD, en celda de flujo continuo tipo filtro prensa. A diferentes densidades de corriente: 100 mA cm^{-2} \blacklozenge , 200 mA cm^{-2} \blacksquare , 300 mA cm^{-2} \blacktriangle y 400 mA cm^{-2} \times , sin regulación del pH

Para los experimentos realizados en **OA** de paracetamol a 100 ppm se observa que la eficiencia máxima de corriente, se da cuando la $Q = 4$ (una hora de electrólisis). Encontrándose que la mayor eficiencia de corriente de mineralización se da cuando se emplea una densidad de 300 mA cm^{-2} .

Analizando estos resultados se puede decir que a densidades de corriente moderadas ($200\text{-}300 \text{ mA cm}^{-2}$) la corriente eléctrica empleada se usa en mayor medida para generación de $^{\circ}\text{OH}$ que se emplean en la mineralización del paracetamol.

A continuación se muestra una tabla comparativa de los valores en **OA** ya reportados de degradación del paracetamol y los determinados en este trabajo (Tabla 8), estos se comparan solo con los de un autor en específico, debido a que, para la degradación del paracetamol vía oxidación anódica es el único que reporta los valores obtenidos tanto de porcentaje de eficiencia de corriente de mineralización y eficiencia de degradación, así como el uso de ánodo de BDD contra cátodo de acero inoxidable. Esto no quiere decir que la degradación del paracetamol no se haya efectuado mediante otros procesos de oxidación, sino que no nos son útiles para comparar los resultados de **OA** obtenidos.

Tabla 8. Valores reportados en OA de paracetamol por otros autores						
Autor	Condiciones	Volumen	Concentración (mg L^{-1})	J (mAcm^{-2})	%MCE	η %
Brillas 2005 [55]	Microelectrolisis, ánodo de BDD (3 cm^2), cátodo de acero inoxidable	100 mL	78	100	3,4	8,7
			157	33	9,7	41
Este trabajo 2013	Celda tipo filtro prensa de flujo continuo sin regular el pH, ánodo de BDD (44cm^2)	4 L	50	200	5,5	19,94
			50	300	3,2	39,93
			50	400	2,1	48,22
			50	100	1,3	8,08
			100	300	6,5	32,98
			100	100	6,0	17,88
			100	400	4,5	39,30
100	200	4,0	21,4			

La tabla 8 muestra que comparando los valores obtenidos en la celda de flujo continuo con los de celda en batch de Brillas en cuanto a %MCE estos se muestran muy cercanos, posiblemente debido a que la energía eléctrica en estos sistemas se emplea mayoritariamente a degradar la molécula de paracetamol en sus subproductos y realmente muy poca energía es empleada a la mineralización del fármaco, es por esto, que en este sistema no se llega a una mineralización del paracetamol, solo al abatimiento de la cantidad de materia orgánica presente en el efluente, debido a la degradación parcial del paracetamol.

En cuanto eficiencia en el abatimiento del TOC los valores encontrados en celda de flujo continuo son mayores a los reportados por Brillas en microelectrólisis, esto de acuerdo con el mecanismo de degradación del BDD (fig. 7), que al crearse los radicales $^{\circ}\text{OH}$ sobre la superficie del ánodo y no encontrarse rápidamente con materia orgánica pasan a descomponerse en O_2 y H^+ , lo que da baja eficiencia de mineralización. Por su parte la celda de flujo continuo permite el continuo paso de materia orgánica hacia la superficie anódica, reflejándose esto en un aumento en la eficiencia en el abatimiento del TOC presente.

Una vez expuesto las observaciones y resultados provenientes de los experimentos realizados en oxidación anódica del paracetamol, se procederá a describir las observaciones y resultados de la degradación del diclofenaco igualmente con la técnica de **OA**.

2.7 Resultados de la degradación del diclofenaco vía **OA**

La degradación del diclofenaco se realizó solo mediante la oxidación anódica con ánodo de BDD debido a dos razones:

La primera es que en electrólisis la forma electroactiva del diclofenaco que entra a degradación es su especie aniónica (Fig. 25) [74,85]. La segunda razón es, que debido a que en el ánodo de BDD el diclofenaco es sometido a un proceso de oxidación lenta pero continua, generando continuamente la especie aniónica de diclofenaco, las cuales pueden irse sometiendo al proceso de mineralización. Trayendo con esto también un aumento del pH pequeño y gradual durante la electrólisis [55].

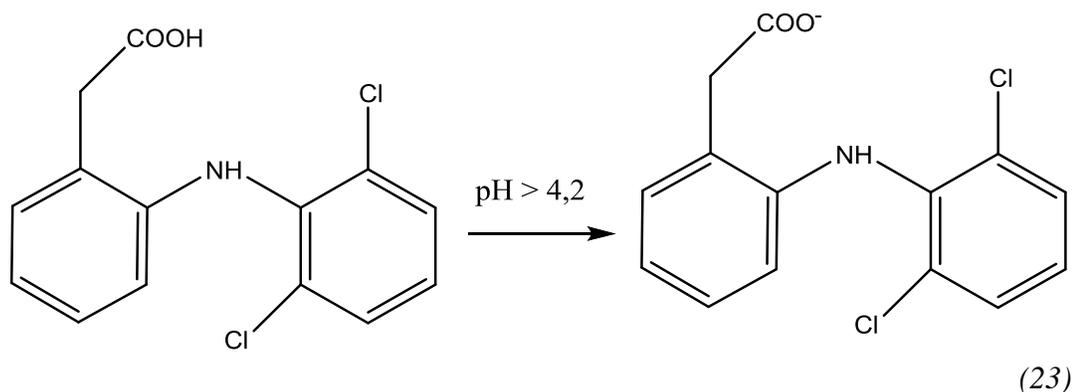


Figura 25. Formación de la especie electroactiva del diclofenaco

Para asegurar que se provee de un medio adecuado para la degradación del diclofenaco, se procedió a registrar el pH que presentaba la solución durante la oxidación anódica.

2.7.1 Monitoreo del pH en **OA** del diclofenaco

En el BDD se da una producción muy baja de ácidos carboxílicos [79], por lo cual no tiende a descender el pH al realizar electrólisis en este material anódico. Teniendo en cuenta lo anterior y que la especie activa en la electrólisis del diclofenaco su especie desprotonada, la generación de esta especie en el ánodo de BDD se debe dar continuamente. Por lo que para comprobar que formación se monitoreó el pH de la solución en el transcurso del proceso, ya que se crea dicha especie aniónica deberá de observarse un aumento, aunque sea ligero en el pH inicial del efluente (Fig. 26).

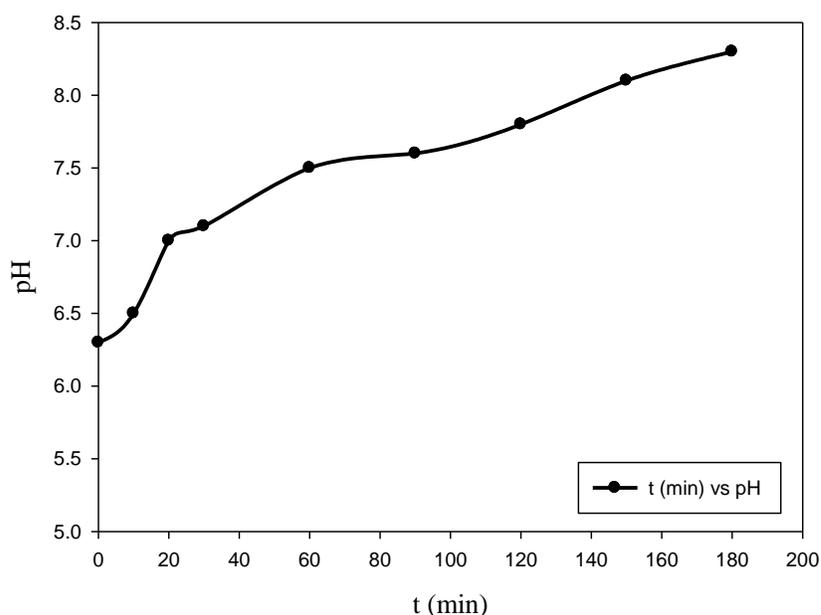


Figura 26. Monitoreo del pH contra el tiempo en oxidación anódica, en la degradación de 50 ppm de diclofenaco en 0,05 M de Na_2SO_4 a $J = 400 \text{ mA cm}^{-2}$, sinregulación del pH, empleando ánodo de BDD, en celda de flujo continuo tipo filtro prensa

La figura 26 muestra el cambio en el pH en el efluente de diclofenaco sometido a **OA**. En un inicio, el efluente registra un pH inicial de 6,3 y conforme va transcurriendo el tiempo de electrólisis este se va incrementando continuamente, hasta llegar a un pH de 8,1. Tal vez no sea un incremento en el pH muy drástico, pero si fundamental. Ya que muestra la generación continua de la especie electroactiva del diclofenaco, la cual se va acumulando en la solución y es a partir de ella es que se da la degradación del fármaco.

Una vez monitoreado el pH de la solución asegurado la generación de la especie electroactiva, se monitoreó la degradación del diclofenaco mediante UV-Vis. Para realizar el seguimiento de la degradación del fármaco en electrólisis, se siguió la liberación al medio acuoso del átomo de nitrógeno presente en la estructura del fármaco.

2.7.2 Cuantificación de nitratos vía UV-Vis, monitoreo de degradación de diclofenaco

En base al mecanismo de degradación de la molécula de diclofenaco propuesto por Brillas y col. [86]. Al producirse la especie aniónica del diclofenaco surgen dos moléculas provenientes de la ruptura de su enlace C-N-C que se da entre los dos anillos aromáticos que forman el diclofenaco. Se genera el ácido 2-hidroxidifenil acético y el 2,6 dicloro anilina. Posteriormente, al continuar con la degradación se da la formación de otros subproductos, el ácido 2,5-dihidroxifenil acético y 2,6 hclorohidroquinona (Fig. 27).

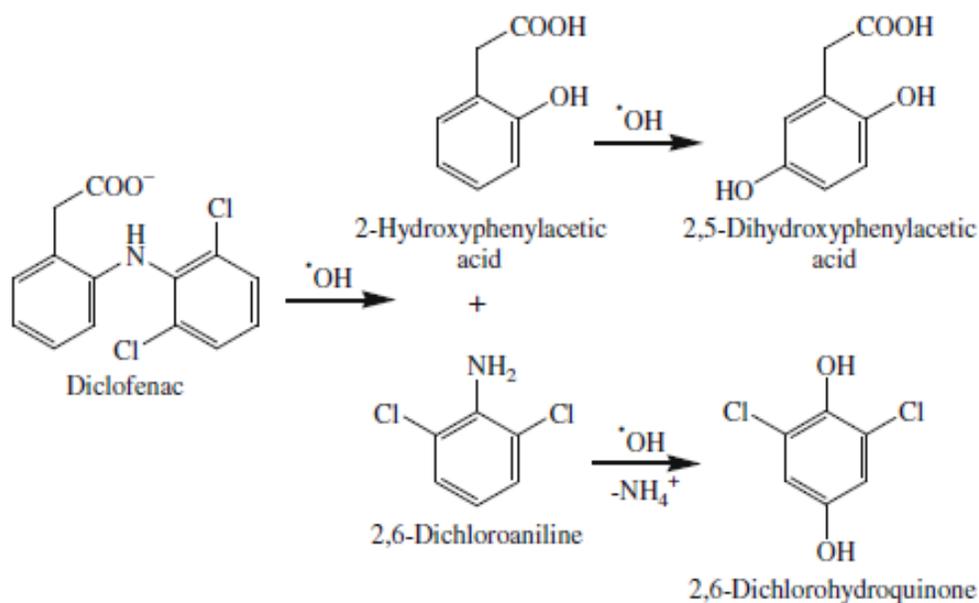


Figura 27. Mecanismo de degradación del diclofenaco vía OA con BDD [86]

Cuando se da la formación de la 2,6 hclorohidroquinona se libera un ión amonio al medio acuoso, el NH_4^+ se encuentra en un medio básico por lo que pasa a la forma de nitrato (NO_3^-).

Este ión nitrato al provenir del diclofenaco, como parte del único átomo de nitrógeno que presenta la molécula es cuantificable en una relación 1 a 1, es decir, por cada ión nitrato cuantificado es equivalente a cada molécula de diclofenaco que ha sido degradada.

Se encontró en la literatura [87] (Anexo 4), una técnica UV-Vis para la cuantificación de nitratos, fácil de implementar y de realizar en el laboratorio. De modo que se lee la

absorbancia de nitratos a 220 nm. A esta lectura interfiere la materia orgánica cuando está en alta concentración en el medio (el cual es nuestro caso), para contrarrestar este efecto es necesario hacer una segunda lectura a 275 nm, lectura propia de la materia orgánica, con ambas lecturas al calcular la diferencia entre ambas se determina la concentración de ion NO_3^- .

Por lo ya descrito, se procedió a cuantificar la formación de ion nitrato a través del tiempo de electrólisis (Fig. 28).

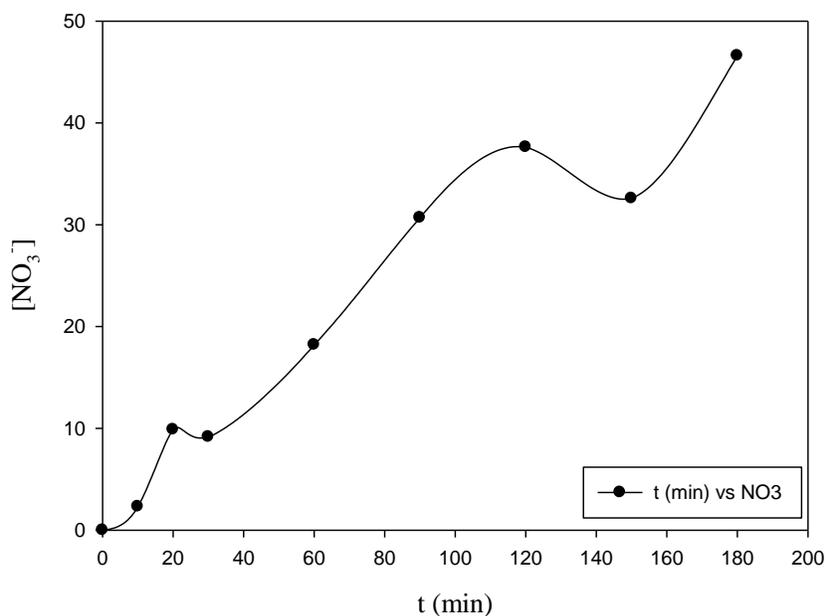


Figura 28. Cuantificación de la formación de nitratos contra el tiempo en oxidación anódica, en la degradación de 50 ppm de diclofenaco en 0,05 M de Na_2SO_4 a $J = 400 \text{ mA cm}^{-2}$, sin regulación del pH, empleando ánodo de BDD, en celda de flujo continuo tipo filtro prensa

La figura 28 muestra la concentración de nitratos en partes por millón formados en la degradación de 50 ppm diclofenaco a 400 mA cm^{-2} . En donde se observa que la cantidad de NO_3^- que se va formando conforme se da la electrólisis es continua y aumenta todo el tiempo, siendo esto evidencia de la degradación del diclofenaco, ya que se llega a una concentración de 45 ppm de NO_3^- al final del tiempo analizado, el llegar a esa cantidad de

nitratos partiendo de una concentración de 50 ppm de diclofenaco es una fuerte evidencia de la efectiva degradación del fármaco, que llegó a ser de 80%.

Con la certeza de que efectivamente el diclofenaco es susceptible a la degradación de su estructura mediante electrólisis, a continuación se monitoreo la cantidad de carbono orgánico total del efluente que fue mineralizado.

2.7.3 Análisis de TOC en la degradación del diclofenaco

Para el diclofenaco también se analizaron dos concentraciones de fármaco en el efluente (50 y 100 ppm), y cuatro densidades de corriente ya descritas en la metodología general. Se monitoreo el descenso del %TOC conforme transcurrió el tiempo de electrólisis con el objetivo de observar que efectivamente se estaba mineralizando la carga orgánica presente en el efluente (Fig.29 y 30).

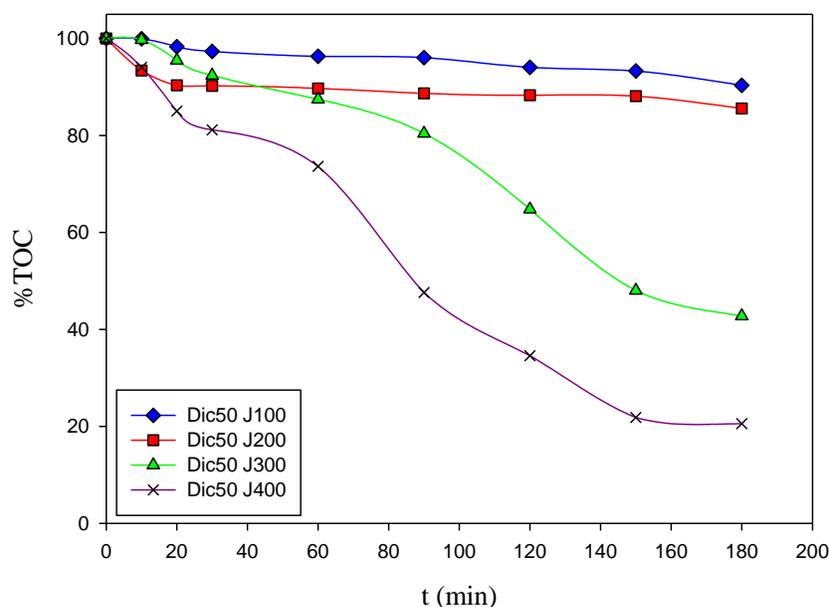


Figura 29. Abatimiento del TOC contra el tiempo en oxidación anódica, en la degradación de 50 ppm de diclofenaco en 0,05 M de Na_2SO_4 empleando ánodo de BDD, en celda de flujo continuo tipo filtro prensa. A diferentes densidades de corriente: 100 mA cm^{-2} \blacklozenge , 200 mA cm^{-2} \blacksquare , 300 mA cm^{-2} \blacktriangle y 400 mA cm^{-2} \times , sin regulación del pH.

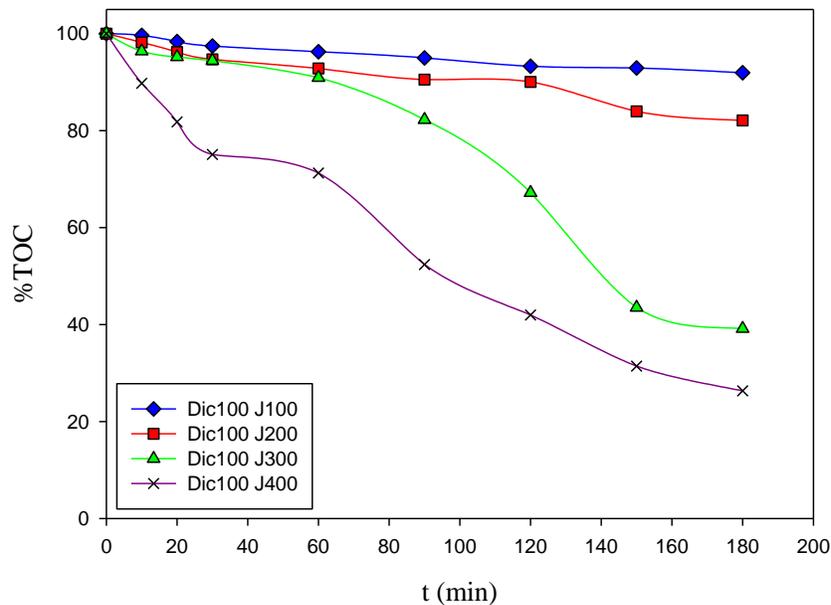


Figura 30. Abatimiento del TOC contra el tiempo en oxidación anódica, en la degradación de 100 ppm de diclofenaco en 0,05 M de Na_2SO_4 empleando ánodo de BDD, en celda de flujo continuo tipo filtro prensa. A diferentes densidades de corriente: 100 mA cm^{-2} \blacklozenge , 200 mA cm^{-2} \blacksquare , 300 mA cm^{-2} \blacktriangle y 400 mA cm^{-2} \times , sin regulación del pH.

De las dos figuras anteriores se puede observar que el abatimiento del TOC en ambas concentraciones es muy similar comparando las densidades de corriente empleadas.

En el caso de $J = 100 \text{ mA cm}^{-2}$ ambos sistemas llegan a un abatimiento cercano al 10%. También sucede lo mismo con $J = 200 \text{ mA cm}^{-2}$, siendo cercano al 10%. En cambio, al aplicar la densidad de corriente de 300 mA cm^{-2} se observa un abatimiento de la cantidad de TOC mucho mayor llegando a un abatimiento cercano al 70% y para el caso del $J = 400 \text{ mA cm}^{-2}$ el descenso del carbono orgánico es del 80%.

Este descenso en TOC puede atribuirse a dos motivos principalmente. En principio, a que al aumentar la corriente se genera más $^{\circ}\text{OH}$ en la superficie anódica. Y en segundo término, es que conforme pasa el tiempo de electrólisis se va generando mayor cantidad de

diclofenaco aniónico. Esta especie interactúa con los $^{\circ}\text{OH}$ generados y a su vez es susceptible a la electrólisis al igual que sus subproductos de degradación.

Todo esto trae consigo un abatimiento máximo del carbono orgánico de hasta el 80% en el tiempo de electrólisis determinado, para el caso de diclofenaco 100 ppm a una densidad de corriente de 400 mA cm^{-2} .

Expuestos los resultados del abatimiento del TOC del diclofenaco y con la tensión de celda registrada en cada muestra se procedió a hacer los cálculos de consumo energético de la degradación de este fármaco vía **OA**.

2.7.4 Consumo energético de la degradación del diclofenaco vía **OA**

Se realizaron los cálculos de consumo energético de la oxidación anódica del diclofenaco para determinar a qué condiciones de electrólisis se da la mayor eficiencia en cuanto al gasto energético eléctrico. Para realizar esto, se toman en consideraciones las ecuaciones del apartado 2.4. Los resultados obtenidos de dichos cálculos se muestran en la tabla siguiente.

Tabla 9. Consumo energético de la degradación de diclofenaco vía OA								
Ensayo	E_{cell} V Prom	TOC_0 mgL^{-1}	TOC_f mgL^{-1}	ΔTOC mgL^{-1}	CE_M kWhm^{-3}	CE_{TOC} kWhTOCg^{-1}	EC Wh	H %
Dic50, J100	0,7	30,76	27,79	2,97	2,31	0,77	9,24E-08	9,65
Dic50 J200	1,1	33,41	28,59		7,26	1,50	2,90E-07	16,85
Dic50 J300	0,9	25,8	11,03		8,91	0,60	3,56E-07	57,24
Dic50 J400	1,41	24,72	5,08		18,48	0,94	7,39E-07	79,44
Dic100	0,74	60,65	55,76		2,64	0,53	1,06E-07	8,06

J100							
Dic100	1,0	47,5	39	6,6	0,13	2,64E-07	17,89
J200							
Dic100	0,98	48,39	18,95	9,9	0,33	3,96E-07	60,83
J300							
Dic100	1,58	47,68	12,55	20,85	2,34	8,34E-07	73,67
J400							

En la primer columna de la tabla 8 se muestran las condiciones de ensayo realizadas, tanto en concentración como en densidad de corriente.

La segunda columna indica la tensión de celda E_{cell} que registra el sistema, se observa que esta aumenta conforme se incrementa la densidad de corriente impuesta a la celda electrolítica.

La tercera columna pertenece a la cantidad de carbono orgánico total (TOC_0) que registra cada prueba, así como la cuarta columna refleja la cantidad final de carbono orgánico presente en el sistema (TOC_f), con lo que se forma la quinta columna de la tabla, donse muestra la diferencia entre el TOC_0 y el TOC_f , la cual es útil para el cálculo de consumo energético.

En la quinta columna se muestran los resultados provenientes del cálculo del consumo energético (C_{EM}) en cuanto energía eléctrica por experimento, encontrando que los mayores gastos en consumo energético se dan conforme aumenta la densidad de corriente empleada, siendo los mayores consumos a una densidad de corriente de 400 mA cm^{-2} .

La sexta columna muestra el gasto en el consumo energético ($C_{\text{E TOC}}$) en cuanto al abatimiento del carbono orgánico total, mostrando que los mayores valores se dan para el caso de 50 ppm y $J = 200 \text{ mA cm}^{-2}$ y para el de 100 ppm y $J = 400 \text{ mA cm}^{-2}$, indicando que el consumo energético en el caso de Dic 50 ppm $J 200 \text{ mA cm}^{-2}$ es muy alto para la cantidad de disminución de carbono orgánico que realiza.

La séptima columna muestra la electricidad consumida en cada electrólisis (EC), encontrando lo valores más altos pertenecen a los valores más altos de densidad de corriente.

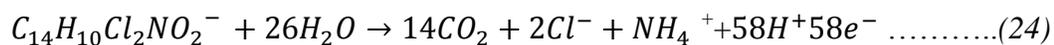
Finalmente, la última columna indica el porcentaje de eficiencia de mineralización de la muestra (η), concordando con el gráfico de abatimiento de %TOC la mayor eficiencia en los procesos de oxidación se da en la condiciones de mayor densidad de corriente aplicada

al sistema, llegando casi al 80% para el caso de diclofenaco 50 ppm y J 400 mA cm⁻² y para 75% para las condiciones diclofenaco 100 ppm y J 400 mA cm⁻².

Después de determinar el consumo energético en los casos de electrólisis empleada, se prosiguió con determinar cuanta de esta energía eléctrica va directamente relacionada al proceso de mineralización del diclofenaco, con lo cual se podrá observar cuanta de la corriente impuesta al sistema se emplea en degradar la molécula a sus subproductos y cuanta energía se emplea en el proceso de mineralización del fármaco.

2.7.5 Eficiencia en la corriente de mineralización del diclofenaco mediante OA

Se calculó la eficiencia de corriente con la ecuación (ν), definida en el apartado 2.5. Dicha ecuación hace referencia a la cantidad efectiva de corriente eléctrica que se emplea en la degradación de un efluente en función a su estructura molecular. Para poder calcular esto, es necesario tener en cuenta las condiciones de operación del sistema y la ecuación de mineralización del diclofenaco.



Donde de acuerdo a la ecuación (ν) que utiliza el número de electrones necesarios para mineralizar la materia en cuestión. Para el caso de diclofenaco, emplea el valor de 58, correspondiente a 58 electrones.

Con los valores obtenidos de la ecuación de eficiencia de corriente de mineralización contra el tiempo de electrólisis, se obtiene un gráfico en donde se puede observar condiciones operación son las más efectivas en cuanto a la mineralización del diclofenaco (Fig. 31).

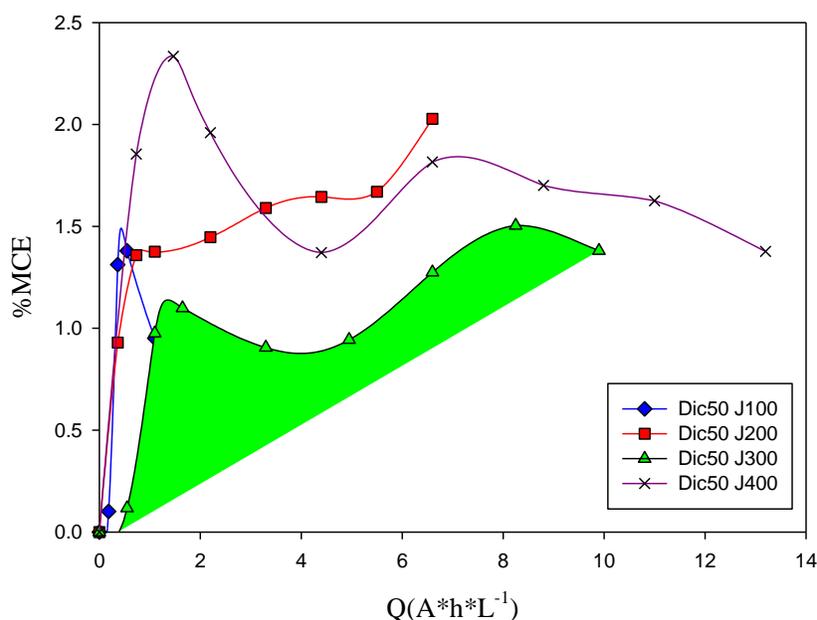


Figura 31. Porcentaje de eficiencia de corriente de mineralización contra la carga impuesta en oxidación anódica, en la degradación de 50 ppm de diclofenaco en 0,05 M de Na_2SO_4 empleando ánodo de BDD, en celda de flujo continuo tipo filtro prensa. A diferentes densidades de corriente: 100 mA cm^{-2} \blacklozenge , 200 mA cm^{-2} \blacksquare , 300 mA cm^{-2} \blacktriangle y 400 mA cm^{-2} \times , sin regulación del pH

La figura anterior muestra que todos los procesos la mayor eficiencia corriente de mineralización del diclofenaco se da en la primera hora de electrólisis, con un máximo a los 20 minutos ($Q = 2$). Donde se observa que la eficiencia máxima de corriente de mineralización se da cuando se emplea la densidad de corriente de $J = 400 \text{ mA cm}^{-2}$, esto es indicio que la corriente impuesta al sistema es usada directamente en la mineralización de la especie aniónica de diclofenaco ya formada a este tiempo. Es posible atribuir estos valores de eficiencia tan bajos a que la mayor parte de la densidad corriente impuesta al sistema se emplea en la degradación del diclofenaco, gastándose en la formación de los subproductos resultantes y muy poca parte de esta corriente llega a ser empleada en la mineralización del diclofenaco.

Debido a que la mayor eficiencia de corriente de mineralización ocurre cuando se emplea una $J = 400 \text{ cm}^{-2}$ al igual con el mayor abatimiento del TOC (80%), se puede afirmar que se conjuga el efecto de la especie activa para degradación en electrólisis y la generación de $^{\circ}\text{OH}$ sobre la superficie anódica, dando como resultado un abatimiento del

TOC en mayor porcentaje que a las demás densidades de corriente analizadas y también influyendo esto directamente en el %MCE más alto que se obtuvo. En la siguiente figura (Fig.32), se mostrará la eficiencia de corriente de mineralización, del diclofenaco a una concentración de 100 ppm.

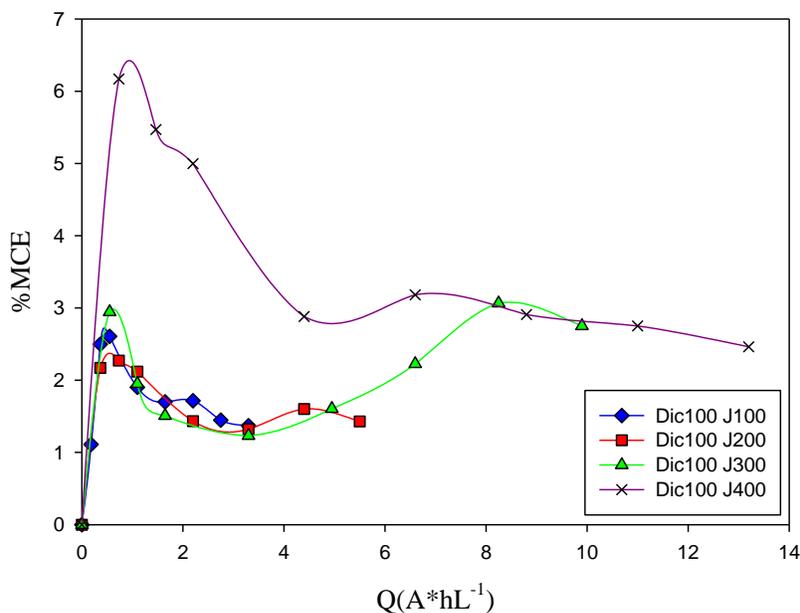


Figura 32. Porcentaje de eficiencia de corriente de mineralización contra la carga impuesta en oxidación anódica, en la degradación de 100 ppm de diclofenaco en 0,05 M de Na₂SO₄ empleando ánodo de BDD, en celda de flujo continuo tipo filtro prensa. A diferentes densidades de corriente: 100 mA cm⁻² ◆, 200 mA cm⁻² ■, 300 mA cm⁻² ▲ y 400 mA cm⁻² ×, sin regulación del pH

En la figura anterior se observa que la eficiencia máxima de corriente en **OA** de diclofenaco a 100 ppm se da a $J = 400 \text{ mA cm}^{-2}$. Al igual que en el sistema a 50 ppm. Indicado con esto que la densidad de corriente aplicada en **OA** en el caso del diclofenaco es factor determinante para la degradación de este fármaco, debido a que se genera más especie aniónica para degradar y más °OH en la superficie del ánodo.

Ahora bien, comparando los valores de **OA** del diclofenaco ya reportados con los determinados en este trabajo se formó la tabla siguiente (Tabla 10). En donde se comparan

los valores de eficiencia de corriente de mineralización y la eficiencia en el abatimiento del TOC.

Tabla 10. Valores reportados en OA de diclofenaco por otros autores						
Autor	Condiciones	Volumen	Concentración (mg L⁻¹)	J (mAcm⁻²)	%MCE	η %
Brillas 2010 [79]	Microelectrólisis, ánodo de Pt (3 cm ²) cátodo de acero inoxidable, sin regular pH	100 mL	175	100	--*	--*
	Microelectrólisis, ánodo de BDD (3 cm ²) cátodo de acero inoxidable, sin regular pH	100 mL	175	100	--	73
	Microelectrólisis, ánodo de Pt (3 cm ²) cátodo de acero inoxidable, regulando pH a 6,5	100 mL	175	100	5,2	60
	Microelectrólisis, ánodo de BDD (3 cm ²) cátodo de acero inoxidable, regulando pH a 6,5	100 mL	175	100	17 16 33	97 78 85
Este trabajo 2013	Celda tipo filtro prensa de flujo continuo sin regular el pH, ánodo de BDD (44cm ²)	4 L	50	400	2,4	79,44
			50	200	1,7	16,85
			50	100	1,5	9,65
			50	300	1,2	57,24
			100	400	6,3	73,67
			100	300	6,0	60,83
			100	100	4,5	8,06
100	200	4,0	17,89			

* No fue posible realizar la degradación del diclofenaco en estas condiciones, debido a que en la superficie del platino se forman ácidos carboxílicos de bajo peso molecular provenientes de la descomposición en los primeros minutos del diclofenaco, descendiendo drásticamente el pH ocasionando que precipite el fármaco, impidiendo su degradación

2.8 Conclusiones de la degradación **OA** de los fármacos analizados.

2.8.1 Conclusiones de la **OA** del paracetamol

Se logró mediante **OA** la degradación parcial del paracetamol, demostrando esto mediante el seguimiento cualitativo de algunos subproductos de degradación mediante el reactivo de Tollens, y cuantitativamente se siguió la producción de *p*-benzoquinona como producto determinante para asegurar que se logró la degradación de la molécula de paracetamol.

Se determinó mediante el análisis del abatimiento del TOC que la degradación del paracetamol a las dos concentraciones de estudio fue solo parcial e incrementándose el abatimiento de la cantidad de materia orgánica presente conforme se aumentaba la densidad de corriente que se impone al sistema, llegando a un valor $\% \eta = 48,22$ a la concentración de paracetamol 50 ppm y 400 mA cm^{-2} , y de $\% \eta = 39,30$ a 100 ppm de paracetamol con 400 mA cm^{-2} .

En cuanto a la eficiencia del proceso se encontró que para todas las condiciones de electrólisis exploradas los intermediarios de degradación se forman mayoritariamente durante la media primera hora de electrólisis, aunque sigue existiendo paracetamol en todo el tiempo del proceso.

Sobre el porcentaje de corriente eficiente de mineralización de paracetamol, se determinó que 50 ppm la mayor eficiencia se da a 200 mA cm^{-2} , mientras que para 100 ppm la máxima corriente se da a 300 mA cm^{-2} . Por lo que se puede afirmar que para paracetamol, la corriente de mineralización en **OA** se emplea más eficazmente entre $200\text{-}300 \text{ mA cm}^{-2}$.

2.8.2 Conclusiones de diclofenaco en **OA**

Se logró la degradación de la molécula de diclofenaco mediante electrólisis vía oxidación anódica. Para aseverarlo se siguió la formación del ión nitrato, el cual es

producto de la degradación de la molécula del diclofenaco, llegando a encontrar hasta una concentración de nitrato de 45 ppm para el caso donde se dio la mayor degradación del fármaco mencionado, siendo esto 100 ppm de diclofenaco y $J = 400 \text{ mA cm}^{-2}$.

La degradación del diclofenaco vía oxidación anódica es parcial, esto se pudo determinar mediante el seguimiento de la mineralización del efluente mediante el abatimiento del % TOC llegando a un máximo de 80%. Para el caso de 100 ppm de fármaco y una densidad de corriente de 400 mA cm^{-2}

Se observó que al ir aumentando la corriente aplicada aumentaba también la efectividad del proceso y de igual manera el consumo energético, registrándose los mayores consumos para la más alta de las densidades 400 mA cm^{-2} .

En cuanto a la eficiencia de mineralización del diclofenaco el máximo se dio cuando se emplea la densidad de corriente de 400 mA cm^{-2} , tanto a 50 ppm como a 100 ppm, indicado que la densidad de corriente aplicada es factor determinante para la degradación de este fármaco, debido a que se genera más especie aniónica para degradar y más $^{\circ}\text{OH}$ en la superficie del ánodo.

2.9 Bibliografía:

[75] García O., Isaraín-Chávez Electrocatalysis. DOI 10.1007/s12678-013-035-4

[76] Brillas E., Sires I., Chemosphere **58** (2005) 399–406.

[77] Nava J.L. J. Environmental Eng. Manage. **18**(3), (2008) 221-230.

[78] J. L. Nava, E. Butrón, I. González. J. Environ. Eng. Manage., **18**(3) (2008), 221-230.

[79] Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos 8ª Edición, 2008, México.

[80] Fuson y Curtis. Análisis Funcional orgánico.

[81] Madlene L. Iskander, H.A.A. Medien, Lelly H. Khalil Analytical Letters **28** (8) (1995), 1513-1523.

- [82] Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos 8ª Edición, 2008, México.
- [83] Apuntes de clase 'Electroanálisis II, CIATEC León, Gto (2012).
- [84] E. Isarain-Chavez, P.L. Cabot, F. Centellas, R. M. Rodriguez, C. Arias, J. A. Garrido, E. Brillas. *Journal of Hazardous Materials* **185** (2011) 1228–1235.
- [85], L.A. Pérez-Estrada, S. Malato, W. Gernjak, A. Agüera, E.M. Thurman, I. Ferrer, A.R. Fernández-Alba. *Environmental Science Technolgy*. **39** (2005) 8300–8306.
- [86] E. Brillas et al. *Chemosphere* 79 (2010) 605-612.
- [87] Estándar Methods 1992. Examination of water and wastewater. Method 4500-B. American Public Health Association. Washington D.C.

CAPÍTULO 3, DEGRADACIÓN VÍA ELECTROFENTON

3.1 Introducción

Este tercer capítulo comprende lo referente al proceso electro-Fenton. Se describen las condiciones de operación propias del proceso, así como los parámetros que se conservan de la oxidación anódica para este proceso.

También se describen los procedimientos empleados para el seguimiento del correcto desarrollo de la reacción de Fenton en el efluente, al igual que los procedimientos utilizados para el seguimiento de la degradación del fármaco, además de los resultados derivados de este procedimiento.

Finalmente, se muestran los cálculos de consumo energético y de eficiencia energética de mineralización en el tratamiento del efluente, de acuerdo a sus condiciones de degradación.

Por la técnica de electro-Fenton solo fue posible degradar al paracetamol. Porque como se comentó en el apartado 2.7.1 para el diclofenaco los medios ácidos le son desfavorables, debido a que su pKa es de 4,2 [74, 85] y no es posible bajar su pH hasta 3, de modo que el diclofenaco presente en solución precipita totalmente, dificultando la degradación de esta molécula mediante esta técnica [89,90].

Cabe recordar que el pH adecuado para realizar el proceso **EF** para mantener en el medio las especies activas de hierro. Por lo que el diclofenaco no es un buen candidato a ser sometido al proceso **EF**.

A continuación se mostraran los resultados de la degradación del paracetamol por electro-Fenton.

3.2 Sección experimental en **EF**

A continuación se describen los reactivos y soluciones empleados en **EF**, así como las condiciones del proceso y los métodos analíticos empleados para el seguimiento de la degradación del paracetamol.

3.2.1 Reactivo empleados en **EF**

Para tener resultados confiables y comparativos con la OA se emplearon los mismos reactivos que en el capítulo 2. Paracetamol (Pa), sulfato de sodio (Na_2SO_4) de Sigma Aldrich. FeSO_4 de Merck, ácido sulfúrico concentrado de Karal, tiosulfato ácido titánico (TiOSO_4) de Karal. Además de agua destilada y des ionizada preparada en CIATEC.

Se usaron también reactivos para el seguimiento de la degradación del paracetamol, *p*-benzoquinona ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$), nitrato de plata (AgNO_3) ambos de casa comercial Merk, y soluciones de hidróxido de amonio (NH_4OH) al 2 y 10%.

3.2.2 Condiciones en el proceso **EF**

Se empleó el mismo sistema de reactor de flujo continuo usado en **OA** con una celda electrolítica del tipo filtro prensa. Para la reacción de electro-Fenton se utiliza un sistema de tanto de cátodo y ánodo de BDD con un área aparente de 64 cm^2 , además de una velocidad de flujo de 2 L min^{-1} .

Para el proceso de **EF** se analizaron dos concentraciones de fármaco 50 y 100 ppm. Mientras que en el caso de las densidades de corriente se analizaron solo dos; $J = 31 \text{ mA cm}^{-2}$ y $J = 53 \text{ mA cm}^{-2}$.

No se pudieron analizar más densidades de corriente debido a la alta tensión de celda que registraba la fuente de poder, llegando la fuente a su máxima capacidad de operación, con esta configuración de dos electrodos de BDD

Además, se eligieron estos dos valores de densidad de corriente, porque con la densidad de 31 mA cm^{-2} ya se ha trabajado en el grupo de Electroquímica Ambiental de CIATEC [88], en la electrogeneración de H_2O_2 para entrar al proceso de **EF**. Se seleccionó el valor de 53 mA cm^{-2} para observar si con el aumento de la densidad de corriente, y en consecuente mayor producción de H_2O_2 , se generan más radicales $^\circ\text{OH}$ que entren al proceso de **EF** y con ello lograr una mayor eficiencia en la degradación del efluente.

El resto de los parámetros de operación se mantuvieron igual que en **OA**, tiempo de electrólisis 3 horas, volumen de la solución a 4 L y electrolito soporte Na_2SO_4 0,05 M.

Los parámetros propios del **EF** fueron; empleo de catalizador de hierro, Fe_2SO_4 0,5 mM y el mantenimiento del pH a 3.

El mantenimiento del pH a 3 es crucial para el proceso **EF** porque se garantiza la reducción del Fe^{+2} a Fe^{+3} en el seno de la solución donde ocurra la reacción de Fenton. Además de que el medio ácido mantiene estos iones en solución, sin llegar a la formación de los hidróxidos de hierro, los cuales precipitan y disminuye la concentración los iones, tanto ferrosos, como férricos de la solución ocasionando que baje con ello la eficiencia en el proceso Fenton (Fig. 33).

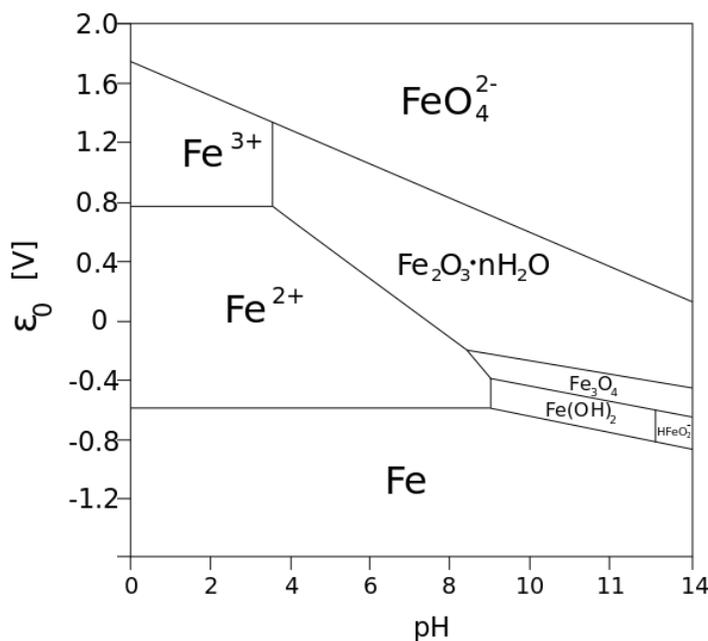


Figura 33. Diagrama de Pourbaix (E° vs pH) del hierro

Esta regulación del pH a 3 se hace midiéndolo continuamente y ajustándolo con ácido sulfúrico concentrado.

3.2.3 Métodos analíticos utilizados en el proceso **EF**

El seguimiento de la degradación del fármaco se llevó mediante UV-Vis para cuantificar la presencia del fármaco durante la electrólisis, así como la cuantificación del H_2O_2 electrogenerado y la presencia del hierro en la solución.

La degradación del efluente se siguió mediante el análisis del carbono orgánico total (TOC) presente en el efluente. Finalmente, con los datos del abatimiento del TOC y la tensión de celda que registra el sistema se realizaron los cálculos pertenecientes al consumo energético en **EF** así como la eficiencia de corriente de mineralización del paracetamol mediante **EF**.

A continuación se describirá como opera el sistema **EF** para la degradación de paracetamol.

3.3 Sistema **EF**

El proceso **EF** en esta celda de dos electrodos de BDD tiene dos pasos cruciales:

El primer paso se basa en la generación en la celda del H_2O_2 , por lo que primero hay que crearlo en la solución a tratar. La presencia en la solución de peróxido de hidrógeno se detecta cuando se toma una muestra de la solución y a esta se le adiciona unas cuantas gotas de reactivo de sulfato titánico ($TiOSO_4$) y este reacciona dando un color amarillo.

El segundo paso se da una vez generado el peróxido de hidrógeno en solución y manteniendo el pH a 3, y consiste en la adición de una solución Fe_2SO_4 0,05mM en el colector, es en este momento cuando se puede dar por iniciada la reacción electro-Fenton

A partir de ese momento debe comenzar el proceso de muestreo en el proceso **EF**.

Como ya se mencionó que en **EF** es necesario mantener el pH de la reacción, se monitorea este continuamente y se regula con H_2SO_4 concentrado para mantenerse a pH 3 durante todo el tiempo de reacción.

En **EF** se tomaron 10 muestras. Una al inicio de la electrólisis y las 9 siguientes cada 20 minutos, las mismas fueron analizadas para determinar:

- a) La electrogeneración de H_2O_2 durante la electrólisis, el decaimiento del % TOC.
- b) El seguimiento cualitativo de la formación de *p*-benzoquinona mediante reactivo de Tollens.
- c) La presencia de paracetamol mediante FeCl_3 .
- d) Seguimiento de la regeneración del catalizador de Fe^{+3} a Fe^{+2} , para asegurar la reacción de Fenton.

3.4 Resultados del proceso **EF**

Se expondrán los resultados del proceso **EF** en el siguiente orden: Primeramente los resultados procedentes de la generación de H_2O_2 , continuando con la degradación del paracetamol mediante esta técnica, así como el seguimiento de la generación de iones ferrosos y férricos en la solución. También se mostraran los resultados del seguimiento analítico que se le dio a la degradación del paracetamol y finalmente se mostrará el abatimiento del TOC que se da mediante el proceso **EF**.

3.4.1 Electrogeneración de H₂O₂

Para asegurar que el sistema electrolítico efectivamente genere peróxido de hidrógeno a la corriente seleccionada se procedió analizar la cantidad de H₂O₂ que genera nuestra celda electrolítica con la configuración de dos electrodos de BDD.

La generación del peróxido de hidrógeno en este sistema electrolítico consiste en bombear aire (se usa dos bombas de pecera en el fondo del colector) a una solución acuosa de Na₂SO₄ 0,05 M a pH 3 durante una hora. Esto con el fin de tener una solución con un contenido de oxígeno suficiente, para una vez que haya transcurrido el tiempo de aireación, se le imponga al sistema la densidad de corriente seleccionada para generar el H₂O₂ (rx.25).



A las muestras recolectadas se le adicionaron unas gotas de sulfato ácido titánico (TiOSO₄) dando origen a un compuesto amarillo que presenta una absorción a una longitud de onda 410 nm en UV-Vis [91] (Fig.32). Con esta lectura se absorción se puede determinar la cantidad en ppm de H₂O₂ electrogenerado durante las 3 horas de electrólisis y se grafica contra el tiempo (Figura 34).

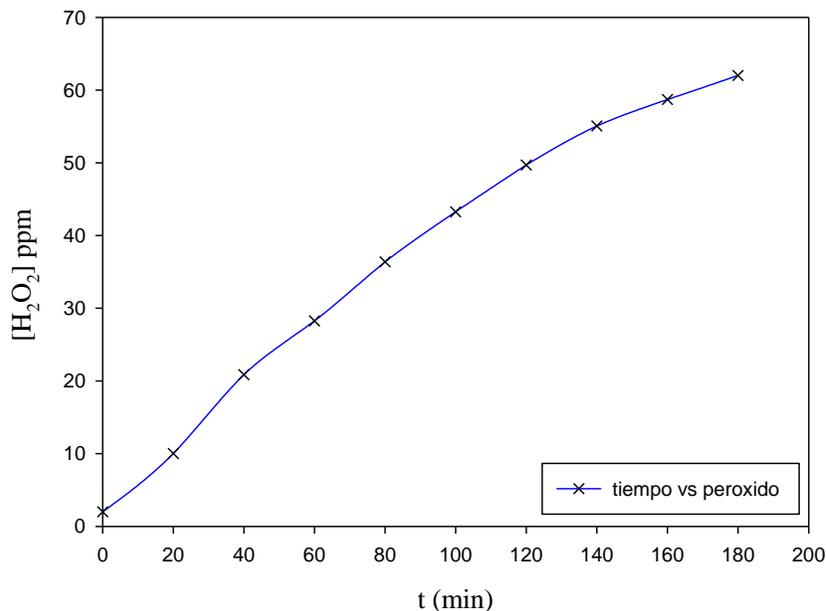
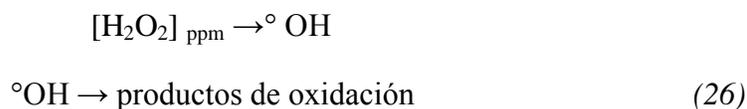


Figura 34. Generación de H_2O_2 contra el tiempo de electrólisis en 0,05 M de Na_2SO_4 a $J = 31 \text{ mA cm}^{-2}$ a pH 3 empleando ánodo y cátodo de BDD, en celda de flujo continuo tipo filtro prensa

En la figura 34 se observa cómo va incrementándose la presencia de H_2O_2 en la solución presente en el sistema electrolítico, de acuerdo al resultado que dan las lecturas de absorción en UV-Vis de las muestras recolectadas conforme pasa el tiempo de electrólisis.

Este experimento se fijó solo a tres horas, si a este sistema se le aplica por más tiempo la corriente eléctrica, llega a un punto que el comportamiento de la gráfica es asintótico y no se genera más H_2O_2 , llegando a una saturación de peróxido en el sistema, donde a la misma relación que se genera se descompone. Es por esto que para no realizar un gasto innecesario de energía, se procede a acortar el tiempo de reacción a 3 horas.

Una vez que se asegura la producción de H_2O_2 con electrodos de BDD, se llegó a una concentración de 60 ppm, se puede proceder a llevar la oxidación de la molécula de paracetamol mediante el proceso de Fenton,



3.4.2 Degradación del paracetamol vía **EF**

La degradación del paracetamol mediante electro-Fenton ocurre cuando una vez generado el peróxido de hidrógeno se adiciona el catalizador de FeSO_4 0,5 mM al colector.

Conforme pasa el tiempo de reacción, la solución se va tornando marrón (Fig. 35). Es de notar que esa tonalidad varía de acuerdo a la concentración de materia orgánica presente. Lo que en apariencia parece un indicio de una mayor degradación del efluente de 100 ppm.



Figura 35. Soluciones de paracetamol degradadas vía **EF**

Este cambio, de ser una solución transparente a marrón, se da inmediatamente en cuanto entran en contacto el catalizador de hierro con el peróxido de hidrógeno que se ha generado, debido a que la reacción de generación de $^{\circ}\text{OH}$ inmediata, dándose este proceso en la solución y no en la celda electrolítica, característica de la electrólisis indirecta. La tonalidad marrón aumenta conforme avanza el tiempo de reacción, esto es debido a que en la solución se da un acumulamiento sustancial de los subproductos de degradación del paracetamol.

Cabe mencionar que durante la electrólisis, además de la generación del H_2O_2 el catalizador es regenerado continuamente en la celda, mediante la reducción del ión férrico en el cátodo (Rx. 27), de modo que se puede volver a dar la reacción de Fenton en la solución, durante todo el tiempo que se aplique la corriente a la celda electrolítica.



Una vez realizado la degradación del paracetamol en **EF** se procedió a analizar la continuidad en la regeneración de la especie de hierro (II), a modo de observar si se puede hacer continuamente la reacción de Fenton durante el tiempo seleccionado.

3.4.3 Regeneración del catalizador de hierro (II) en **EF**

A modo de asegurar la efectividad y la continuidad del proceso **EF** en la degradación del paracetamol, se monitoreó la cantidad de hierro presente en la solución (Anexo 3). Esto con la finalidad de determinar en qué forma iónica el hierro se encuentra en el efluente, y en qué medida se da la regeneración del ión ferroso, que como se ha dicho con anterioridad es imperativa su presencia para la reacción de Fenton en la solución (Fig. 36).

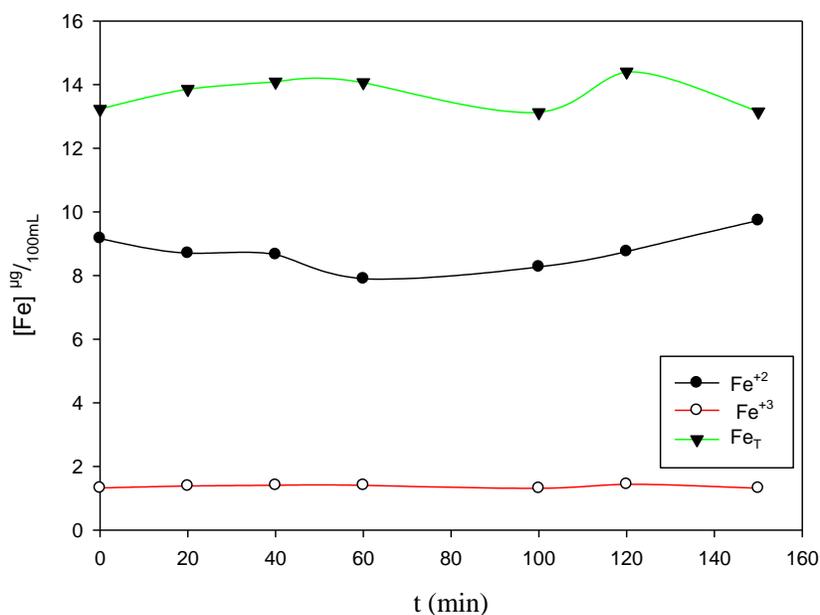


Figura 36. Regeneración del catalizador de **EF** mediante la reducción de Fe^{+3} a Fe^{+2} contra el tiempo de electrolisis en 0,05 M de Na_2SO_4 a $J = 31 \text{ mA cm}^{-2}$ a pH 3 empleando ánodo y cátodo de BDD, en celda de flujo continuo tipo filtro prensa

En la figura 36 se presenta la concentración de Fe^{+2} y de Fe^{+3} presente durante todo el proceso **EF**. En dicho gráfico podemos observar que la cantidad de Fe^{+2} , que permanece constante durante el tiempo de proceso a pesar de unas ligeras variaciones.

De modo que la cantidad de Fe^{+3} que se forma en solución, rápidamente se transforma del ion ferroso mediante la reducción en el cátodo en la celda electrolítica. Por lo tanto, al regenerarse el ión Fe^{+2} puede asegurarse la realización del proceso de **EF** durante todo el tiempo que dure la imposición de la densidad de corriente al sistema electrolítico.

Asegurando la producción constante de H_2O_2 y la regeneración de Fe^{+2} por todo el tiempo de reacción, se analizará mediante UV-Vis como se da la degradación del paracetamol.

3.4.4 Seguimiento de la degradación **EF** del paracetamol en UV-Vis

Al igual que en **OA**, en **EF** se hizo el seguimiento del descenso de la concentración de paracetamol en UV-Vis, a diferentes tiempos de degradación. (Fig. 37).

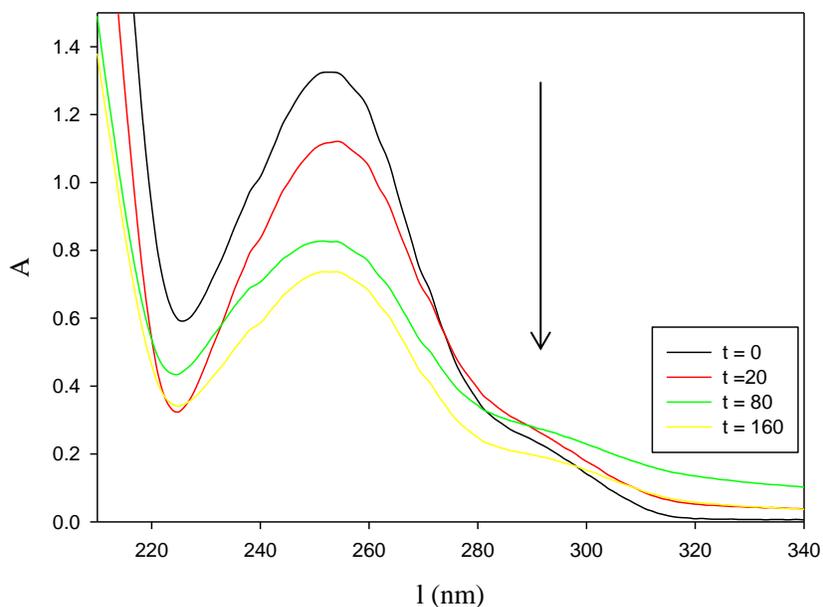


Figura 37. Espectros UV-Vis obtenidos en el proceso **EF** de 50 ppm de paracetamol en 0,05 M de Na_2SO_4 a 300 mA cm^{-2} a pH 3, empleando ánodo y cátodo de BDD en celda de flujo continuo tipo filtro prensa

En estos espectros de absorción del paracetamol (Fig.37) se puede observar que la longitud de onda de absorción se mantuvo a 440 nm, por lo que no se desplazó la banda de absorción con la presencia de los reactivos complementos al **EF**.

Es de notar que en comparación con la **OA**, en **EF** si se observa una clara disminución en la señal de absorción entre las muestras, esto es indicio que la cantidad de paracetamol que se posee la solución va disminuyendo conforme ocurre el proceso **EF**. Este proceso ocurre rápidamente, por lo que los intermediarios que se obtienen en la degradación del paracetamol también se degradan rápidamente. De modo de que no se alcanzan a acumular en la solución y por ende no se detectan en el espectro UV-Vis como un aumento en la absorción, como se observa para el caso de **OA**.

El descenso en la absorción que registran las muestras de degradación de paracetamol es evidencia también de que el proceso **EF** es más efectivo que la **OA** para realizar la degradación del paracetamol.

Las muestras recolectadas vía **EF** del paracetamol también fueron analizadas con el reactivo de Tollens para comprobar la degradación del paracetamol por la detección de la presencia del intermediario de degradación *p*-benzoquinona y por FeCl₃ para determinar la presencia de paracetamol durante el proceso de degradación.

3.4.5 Detección de subproductos de degradación en **EF** del paracetamol mediante reactivo de Tollens

A las muestras recolectadas sobre la degradación del paracetamol vía **EF** se sometieron al reactivo de Tollens, encontrando los siguientes resultados (Fig. 38).

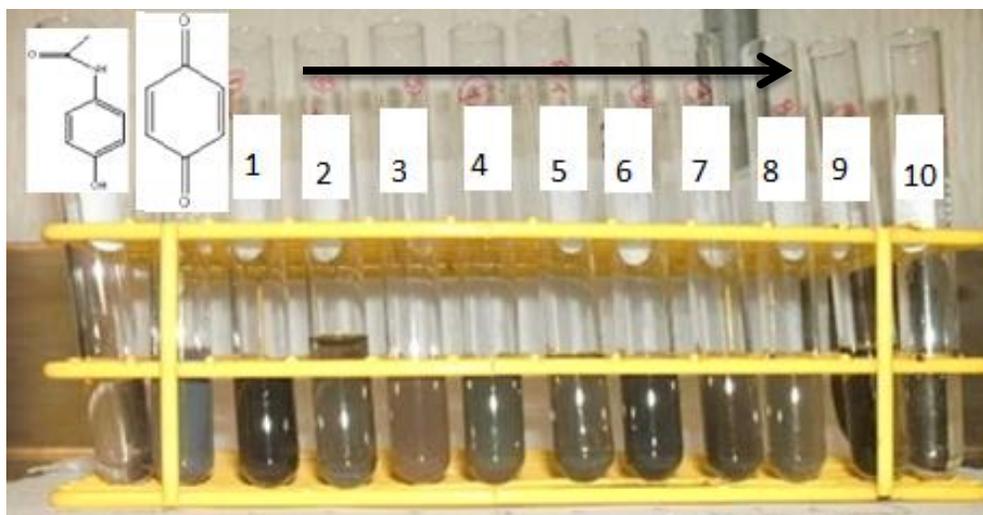


Figura 38. Aplicación del reactivo de Tollens a muestras de proceso **EF**

El primer tubo es una muestra de paracetamol en donde se observa que es negativa la respuesta del paracetamol al reactivo de Tollens.

El segundo tubo es una muestra de *p*-benzoquinona, donde se observó la muestra positiva inmediata a este reactivo, obteniendo un tono grisáceo intenso.

Para los tubos obtenidos del proceso **EF** se encontró una respuesta positiva al Tollens desde el primer tubo, demostrando esto que la degradación del paracetamol ocurre desde el seno de la solución al contacto de los agentes reactivos.

Es de notar que a comparación de la **OA** en el **EF** del paracetamol la respuesta al Tollens es mucho mayor. La tonalidad de gris que se observa en los tubos de ensayo es mucho más intensa que en la de **OA**, por lo que se puede aseverar que la cantidad de *p*-benzoquinona y de subproductos de degradación provenientes de ella son mucho mayores en el proceso **EF**. Incluso, se observan distintos tonos de gris en los tubos, sugiriendo que hay momentos en el proceso **EF** que se incrementan la presencia de subproductos de degradación.

A continuación se procedió a observar la presencia de paracetamol en el proceso **EF** mediante el empleo del reactivo de FeCl_3 .

3.4.6 Determinación de la presencia de paracetamol con FeCl_3 en degradación electro-Fenton

Se analizaron con FeCl_3 las muestras del proceso **EF**, esto con el fin de observar si en algún momento del proceso dejaba de estar presente el paracetamol en el efluente (Fig. 39).

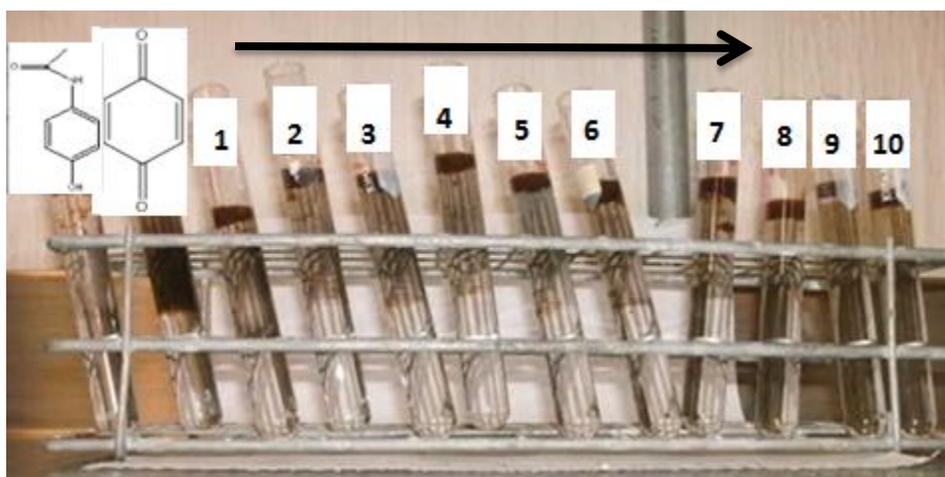


Figura 39. Imágenes de la de paracetamol con FeCl_3 en el proceso **EF**

La figura 39 muestra las imágenes de la respuesta de las muestras recolectadas durante el proceso **EF** a la presencia del paracetamol con FeCl_3 . Observando la formación de un aglutinado en la parte superior de la solución de los tubos de ensayo, de color amarillo oscuro. Sin embargo, se confunde con la presencia del reactivo de Tollens, indicando que, aunque sea en menor medida que en **OA** el paracetamol está presente en todo el proceso **EF**. Por lo que con tres horas de electrólisis no se llega a la mineralización total del paracetamol mediante este proceso de degradación, a las condiciones seleccionadas de operación.

Una vez que se observó que el proceso **EF** es más efectivo para degradar paracetamol que la **OA**, se prosiguió a analizar el abatimiento de carbono orgánico total con el fin de mostrar la eficiencia en degradación del paracetamol.

3.4.7 Abatimiento del TOC vía EF

Para analizar la eficiencia en el abatimiento del TOC vía EF del efluente de paracetamol, se analizaron dos concentraciones de fármaco (50 y 100 ppm) y dos densidades de corriente distintas. Esto con el fin de observar si al aumentar la corriente aplicada al sistema, aumentaba la cantidad de H_2O_2 generado en la superficie catódica y por ende la producción de $^{\circ}OH$ en la solución (Figura 40).

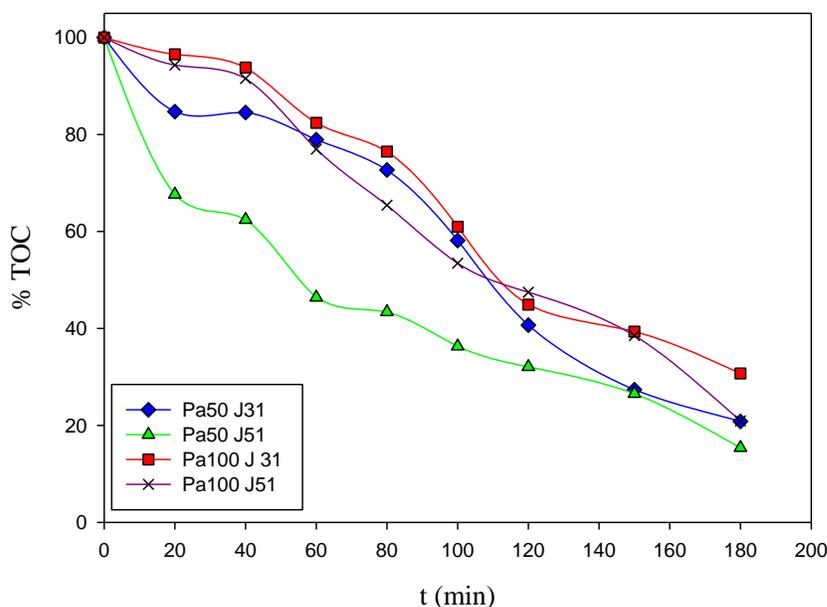


Figura 40. Abatimiento del TOC contra el tiempo en electro-Fenton en la degradación de 50 y 100 ppm de paracetamol en 0,05 M de Na_2SO_4 a pH 3 empleando ánodo y cátodo de BDD, en celda de flujo continuo tipo filtro prensa. A diferentes densidades de corriente: \blacklozenge (paracetamol 50 ppm 31 mA cm^{-2}) \blacktriangle (paracetamol 50 ppm 51 mA cm^{-2}) \blacksquare (paracetamol 100 ppm 51 mA cm^{-2}) \times

En la figura 40 se observa un descenso en el %TOC considerable en los 4 experimentos oscilando entre un 70 a 80 % de mineralización de la muestra. Esto es indicio de que no es necesario el aumento en la densidad de corriente aplicada al proceso de degradación para aumentar su eficiencia, ya que el porcentaje de mineralización al que se llega a valor muy similar. Esto indica que se generan casi la misma cantidad de radicales $^{\circ}OH$, ya que solo interacciona la misma cantidad de H_2O_2 con los iones ferrosos presentes en los dos casos de

estudio. El exceso peróxido de hidrógeno que se genera con el aumento de corriente y no reacciona con el Fe^{+2} se descompone sin formar más radicales $^{\circ}\text{OH}$. Esto se demuestra porque los experimentos llegan a un abatimiento del % TOC muy similar.

Del mismo modo la concentración del paracetamol tampoco fue un factor determinante., es decir, la cantidad de materia orgánica presente en el efluente. La variable determinante de este sistema fue la generación de H_2O_2 y la regeneración del catalizador de hierro para dar la reacción de Fenton, sin importar demasiado la cantidad de materia orgánica a degradar.

3.5 Consumo energético en la degradación de paracetamol vía EF

El consumo energético del sistema EF en la degradación del paracetamol, requiere que se registre la tensión de celda del sistema, y los datos provenientes del abatimiento del TOC, ya con estos datos se pueden realizar los cálculos necesarios con las ecuaciones ya definidas anteriormente (Tabla 11).

Tabla 11. Consumo energético en la degradación de paracetamol proceso EF								
Ensayo	pH prom	E_{cell} V prom	TOC₀ mgL⁻¹	TOC_f mgL⁻¹	CE_M kWhm⁻³	CE_{TOC} kWhTOCg⁻¹	EC Wh	η (%)
Pa50 J31	2,5	11,15	76	11,4	16,35	0,27	6,54 E-07	79,18
Pa50 J53	2,5	17,12	75,44	11,54	49,5	0,78	1,68 E-06	84,59
Pa100 J31	2,5	17,12	86,14	26,45	24,75	0,41	5,94 E.05	69,29
Pa100 J53	2,5	16,45	85,44	17,89	46,5	0,68	1,58 E-06	79,06

En la tabla anterior se registró en la primera columna el experimento realizado a las condiciones seleccionadas, en el proceso EF.

En la segunda columna se muestra el pH promedio que tuvo la reacción a lo largo de la electrólisis.

En la tercera columna se muestra la tensión de celda (V) que se registró durante la degradación, es de notar que la tensión de celda no aumenta considerablemente de un experimento a otro, incluso con el aumento en la densidad de corriente.

Estos valores, junto con la cuarta (TOC_0) y quinta columna (TOC_f) son necesarios para realizar los cálculos de: consumo energético (CE_M) presente en la sexta columna, consumo energético por unidad de TOC (CE_{TOC}) ubicado en la séptima columna, electricidad consumida (EC) se encuentra en la octava columna, y finalmente, la eficiencia de degradación (η) del proceso EF, se muestra en la novena columna.

Los valores más altos de consumo energético (CE_M) y de eficiencia de degradación (η) están en color rojo en la tabla 11. Los valores más altos se obtienen con el incremento en la densidad de corriente, a casi el doble que en los experimentos a densidad baja.

Del mismo modo, el consumo energético (CE_{TOC}) en cuanto al descenso de TOC es mucho más alto al incrementar la corriente aplicada al sistema, porque se genera una mayor tensión de celda. Por lo que se emplea más energía eléctrica para degradar cada unidad de TOC.

En cuanto al consumo de energía eléctrica (EC) por tiempo el mayor valor se registró en experimento de concentración de 50 ppm de paracetamol y baja de corriente, probablemente debido al valor de tensión de celda que muestra el experimento.

Al observar el descenso en el %TOC y la cantidad de densidad de corriente empleada, se puede concluir que no es necesario incrementar la corriente porque el abatimiento en el nivel de %TOC es prácticamente el mismo para el caso de $J\ 31\ \text{mA cm}^{-2}$ y el de $J\ 53\ \text{mA cm}^{-2}$. Aunque se genere más H_2O_2 con el aumento de corriente, no es factor determinante en la generación de $^{\circ}\text{OH}$.

El que sí es factor determinante del proceso es la interacción de los iones presentes de Fe^{+2} en ese momento en solución y el H_2O_2 . Por lo que no es necesario saturar el sistema con peróxido de hidrógeno.

3.6 %MCE de paracetamol vía EF

Utilizando las ecuaciones ya definidas para el porcentaje de eficiencia de corriente de mineralización (%MCE) del paracetamol, en el apartado 2.5 es posible calcular la cantidad de mineralización del EF mediante el proceso EF (Fig. 41).

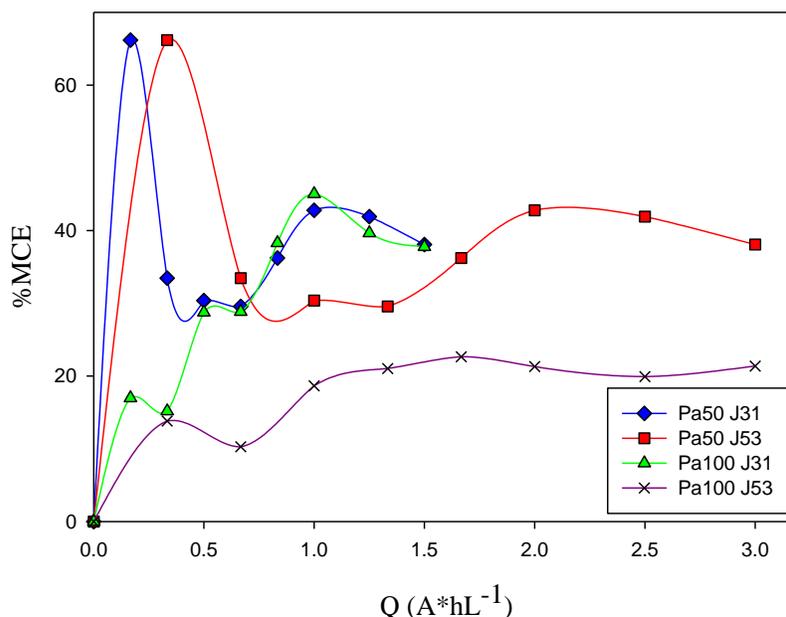


Figura 41. Porcentaje de eficiencia de corriente de mineralización contra la carga impuesta en electro-Fenton, en 0,05 M de Na₂SO₄ a pH 3 empleando ánodo y cátodo de BDD, en celda de flujo continuo tipo filtro prensa. A diferentes densidades de corriente: ◆ (paracetamol 50 ppm 31 mA cm⁻²) ▲ (paracetamol 50 ppm 53 mA cm⁻²) ■ (paracetamol 100 ppm 53 mA cm⁻²) x

La degradación vía EF, es un proceso que se da en solución y depende de la interacción que se dé entre el Fe⁺² y el H₂O₂, por lo que aunque se aumente la densidad de corriente en el sistema y se genere más peróxido de hidrógeno, solo va a reaccionar la cantidad requerida entre el hierro (II) y el peróxido y la materia orgánica presente, por lo que no es necesario aumentar la densidad de corriente impuesta al sistema, debido a que la eficiencia energética entre el sistema paracetamol 50 ppm J = 31 mA cm⁻² y 50 ppm J = 53 mA cm⁻²

son muy similares. Debido a que los $^{\circ}\text{OH}$ generados en exceso en 53 mAcm^{-2} no entran en contacto con la materia orgánica, descomponiéndose estos rápidamente.

Es de notar que entre el % MCE del paracetamol es del 65% en **EF**, mientras que en la **OA** es del 6%. Por lo que además de ser más eficiente el proceso de degradación en **EF** que en **OA** en abatimiento de TOC, es más efectivo en cuanto al uso de la corriente eléctrica impuesta al sistema electrolítico.

A continuación en la tabla 12, se compara el proceso **EF** realizado en este trabajo, con los resultados de otros autores en cuanto a la degradación del paracetamol mediante esta técnica.

Tabla 12. Valores reportados en EF de paracetamol por otros autores							
Autor	Condiciones	Volumen	Concentración (mg L^{-1})	pH	J (mAcm^{-2})	%MCE	η %
Chia-Chi Su 2012 [92]	Electrólisis en reactor bach, ánodo y cátodo de $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2$ (300 cm^2)	8 L	755,85	3	5	--*	89
Sirés 2006 [23]	Microelectrólisis en bach, ánodo de Pt y cátodo difusor de O_2 (3 cm_2)	100 mL	157	3	55	12	55
					13,0	4,5	50
					17,5	3,0	60
Este trabajo 2013	Celda tipo filtro prensa de flujo continuo ánodo y de BDD (64 cm^2)	4 L	50	3	31	65	79,18
			50		53	65	84,59
			100		31	42	69,29
			100		53	20	79,06

- Dato no reportado en el trabajo.

Es de notar que en cuanto a %MCE y η % reportada por Sirés, en el presente trabajo se encuentran valores superiores. Esto puede deberse a la dinámica que se da en celda de flujo continuo que no ocurre en bach, donde promovido por la turbulencia que hay en el colector, al bombear el efluente a la celda la materia orgánica se encuentra más pronto en contacto con los $^{\circ}\text{OH}$ creados en solución, no como ocurre en bach donde la materia orgánica debe de difundirse hasta la superficie del electrodo y si este proceso no es efectivo, los OH° generados rápidamente se descomponen en O_2 y H^+ . Además de que en la celda se da la

reducción del hierro (III) a hierro (II), recuperando continuamente el catalizador de la reacción de Fenton.

3.7 Conclusiones parciales del proceso **EF**

Mediante el proceso **EF** se presentó una degradación parcial del paracetamol, pero sí en mayor medida que en el caso de **OA**, llegando a un abatimiento del TOC del 80%.

En **EF** no es necesario incrementar la densidad de corriente impuesta al sistema, para aumentar la eficiencia del proceso, porque aunque se genere efectivamente mayor cantidad de H_2O_2 , al ser un proceso en solución de electrólisis indirecta, el régimen es controlado por la reacción entre el Fe^{+2} y H_2O_2 en la solución.

Se siguió la degradación del paracetamol en **EF** cualitativamente, mediante reactivo de Tollens observándose que se forma en mayor cantidad *p*-benzoquinona que en **OA**.

El ion ferroso fue cuantificado durante el tiempo de reacción, así como el ión férrico, de modo que se observó la interconversión entre ellos dos y la regeneración constante del Fe^{+2} , asegurando el proceso Fenton durante todo el tiempo de reacción.

En cuanto al cálculo de eficiencias se determinó que durante la primera media hora de reacción se da la mayor parte de la formación de subproductos, encontrándose que el $\% \text{MCE}_{\text{max}}$ se da a 50 de paracetamol a 32 mA cm^{-2} y 53 mA cm^{-2} , por lo que se puede afirmar que para **EF**, no es necesario incrementar la densidad de corriente empleada para degradar efectivamente la materia orgánica.

3.8 Bibliografía:

[88] C. Ramírez, A. Saldaña, B. Hernández, R. Guerra, S. García-Segura, E. Brillas, J.M. Peralta-Hernández. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **19** (2013) 4172-4179.

[89] Zhao, X., Hou, Y., Liu, H., Qiang, Z., Qu, J. *Electrochimica Acta* **54** (2009), 4172–4179.

[90] García O., Isaraín-Chávez. *Electrocatalysis* DOI 10.1007/s12678-013-0135-4.

[91] G.M. Eisenberg. *Ind, Eng. Chem Res* **15** (1943) 327-328.

[92] Chia-Chi Su, An-Tzu Chang, Luzvisminda M. Bellotindos, Ming-Chun Lu. *Separation and Purification Technology* **99** (2012) 8–13.

CAPÍTULO 4, CONCLUSIONES GENERALES

4.1. Conclusiones generales en oxidación anódica

En la degradación del paracetamol mediante **OA** se logró la degradación parcial del paracetamol, en todas las condiciones de electrólisis analizadas. Llegando a una eficiencia máxima de 48,22% en el caso de 50 ppm de paracetamol a 400 mA cm^{-2} de densidad de corriente.

Se logró también el seguimiento cualitativo de algunos subproductos de degradación mediante el reactivo de Tollens, y cuantitativamente se siguió la producción de *p*-benzoquinona como producto determinante para asegurar que se logró la degradación de la molécula de paracetamol.

En cuanto a la eficiencia del proceso, se encontró que para todas las condiciones de electrólisis exploradas los intermediarios de degradación se forman mayoritariamente durante la primera hora de electrólisis, aunque no por esto deja de haber paracetamol en todo el tiempo del proceso. En cuanto al porcentaje de corriente eficiente de mineralización, se da para la concentración de 50 ppm cuando se aplica una $J = 200 \text{ mA cm}^{-2}$ con un valor de %MCE = 19,94 % mientras que para 100 ppm el valor máximo se da a 300 mA cm^{-2} con un valor de %MCE = 32,98.

Ahora bien, en cuanto a la degradación del diclofenaco en OA se logró la degradación parcial del diclofenaco vía oxidación anódica, esto se pudo determinar mediante el seguimiento cuantitativo de la degradación vía abatimiento del % TOC llegando a un máximo de 79,44%.

Se siguió la formación del ión nitrato, el cual es producto de la degradación de la molécula del diclofenaco, llegando a encontrar hasta una concentración de nitrato de 45 ppm para el caso donde se dio la mayor degradación del fármaco mencionado, siendo esto 100 ppm de diclofenaco y $J = 400 \text{ mA cm}^{-2}$.

El %MCE_{max} y la eficiencia de degradación se da en paracetamol a 50 ppm cuando se aplica $J = 400 \text{ mA cm}^{-2}$ siendo de %MCE = 2,4 % y $\eta = 79,44\%$. Cuando la concentración es de 100 ppm de paracetamol la eficiencia de corriente de mineralización máxima y la eficiencia de degradación se da cuando la densidad de corriente es de 400 mA cm^{-2} , obteniendo un %MCE = 6,3 % y $\eta = 73,67 \%$.

4.2 Conclusiones generales sobre electro-Fenton

En cuanto a la degradación del paracetamol vía **EF** se presentó una degradación parcial del paracetamol, pero sí en mucha mayor medida que en el caso de **OA**, llegando a un abatimiento del %TOC del 80%.

Se determinó que no es necesario incrementar la densidad de corriente impuesta a este tipo de sistema, porque aunque se genere efectivamente mayor cantidad de H_2O_2 al ser un proceso en solución y no de electrólisis, el régimen se controla por la reacción con el Fe^{+2} y la materia orgánica, por lo cual la generación de $^{\circ}\text{OH}$ no se ve directamente afectada por la corriente.

Se siguieron los productos de degradación del paracetamol, cualitativamente mediante reactivo de Tollens observándose que se forman en mayor cantidad que en **OA**.

El ion ferroso fue cuantificado durante el tiempo de reacción, así como el ión férrico, de modo que se observó la interconversión entre ellos dos y la regeneración constante del Fe^{+2} de modo que se asegura el proceso Fenton durante todo el tiempo de reacción.

En cuanto al cálculo de eficiencias se determinó que durante la primera media hora de reacción se da la mayor parte de la formación de subproductos, encontrándose que el %MCE_{max} se da a una concentración de 100 ppm de paracetamol y una densidad de corriente de 32 mA cm^{-2} .

4.3. Perspectivas de trabajo

- 1) Realizar experimentos para determinar la corriente límite (j_{lim}) para la generación de $^{\circ}OH$ en BDD y trabajar en ese rango específico de corriente.
- 2) Realizar la degradación en **OA** del paracetamol y del diclofenaco variando la velocidad de flujo y explorar el empleo de densidades de corriente más bajas con el aumento del caudal que llega a la superficie del electrodo.
- 3) Explorar la degradación en **EF** del paracetamol variando la relación másica entre H_2O_2 y Fe^{+2} , ya que al aumentar la densidad de corriente y generar más cantidad de peróxido de hidrógeno es necesario emplear más hierro(II), desencadenando en una mayor generación de $^{\circ}OH$, lo que podría resultar en un mayor abatimiento de la materia orgánica y por ende en una mayor eficiencia de degradación.
- 4) Llevar a cabo la **OA** y **EF** a las condiciones expuestas en este trabajo con efluentes reales con contenido orgánico de paracetamol y diclofenaco, en busca de comparar la efectividad del proceso llevado a cabo con muestra sintética y con muestra real.

ANEXO 1, REACTIVO DE TOLLENS

Reacción selectiva hacia la presencia de aldehídos en solución.



De modo que la el complejo de diamina-plata 1, la plata se reduce a plata metálica Ag^0 y el aldehído es oxidado a ácido carboxílico.

Para realizar la prueba de Tollens es necesario la preparación del reactivo.

- 1) En un tubo de ensayo limpio colocar 2 mL de solución de AgNO_3 al 5% y añadirle una gota de solución de NaOH al 10%, la solución se tornará a un precipitado café lechoso (AgO).
- 2) Añadir gota a gota una solución muy diluida de NH_4OH al 2%, agitando constantemente, justo a que se disuelva el precipitado de AgO . Para obtener un reactivo sensible, es necesario evitar el exceso de solución de hidróxido de amonio.
- 3) Adicionar unas gotas del reactivo recién preparado. Deberá de observare la formación de un precipitado color plata en la superficie del tubo de ensayo, debiéndose esto a la plata que se redujo a Ag^0 , dando con esto positivo al reactivo de Tollens y a la presencia del aldehídos en solución.

Este reactivo debe de usarse y no conservarse, ya que la solución se descompone rápidamente y deposita un precipitado poderosamente explosivo. Si se muestra que no ocurre aparentemente ninguna reacción la solución debe de calentarse un poco.

Nota:

Las acroleínas, la difenilamina, y otras aminas aromáticas, al igual que el α -naftol y determinados fenoles dan positivo a la prueba de Tollens. También se ha encontrado que los α -alcoxi y la α -dialquilaminocetonas reducen el nitrato de plata amoniacal.

Para el caso del *p*-benzoquinona la prueba da positiva, se obtiene un precipitado grisáceo, dependiendo de su concentración se torna negrozco. En el caso del paracetamol, este da negativo a esta prueba.

ANEXO 2, CUANTIFICACIÓN DE *p*-BENZOQUINONA

La cuantificación de *p*-benzoquinona se realizó mediante espectroscopia UV-Vis mediante el uso de una curva de calibración.

Preparación de la curva de calibración:

- 1) Preparar una solución de $2,5 \times 10^{-3}$ M de *p*-benzoquinona en agua (solución madre).
- 2) Transferir de 0,1 a 1,0 mL de la solución madre a matraces aforados de 10 mL con contenido de 1 mL de 0,6 M de reactivo de piperidina.
- 3) Colocar en un baño María a $30^{\circ}\text{C} \pm 2$ por 10 minutos.
- 4) Cuando enfríe diluir con agua hasta alcanzar un volumen de 10 mL, agitándolo bien.
- 5) Tomar el espectro de absorción entre longitudes de 370-460 nm. Y registrar la longitud de onda máxima donde se registra la absorción. En este caso para *p*-benzoquinona se registra a 380 nm.
- 6) Preparar un blanco similar, pero en ausencia de piperidina.
- 7) Leer el espectro y preparar la curva de calibración registrada a 380 nm.

Notas:

La naturaleza, estabilidad, velocidad e intensidad del color obtenido en el análisis de quinonas depende mucho de la quinona de análisis y la concentración de piperidina.

El color máximo que registra el complejo de quinona-piperidina se da a un tiempo de 10 minutos y 30°C .

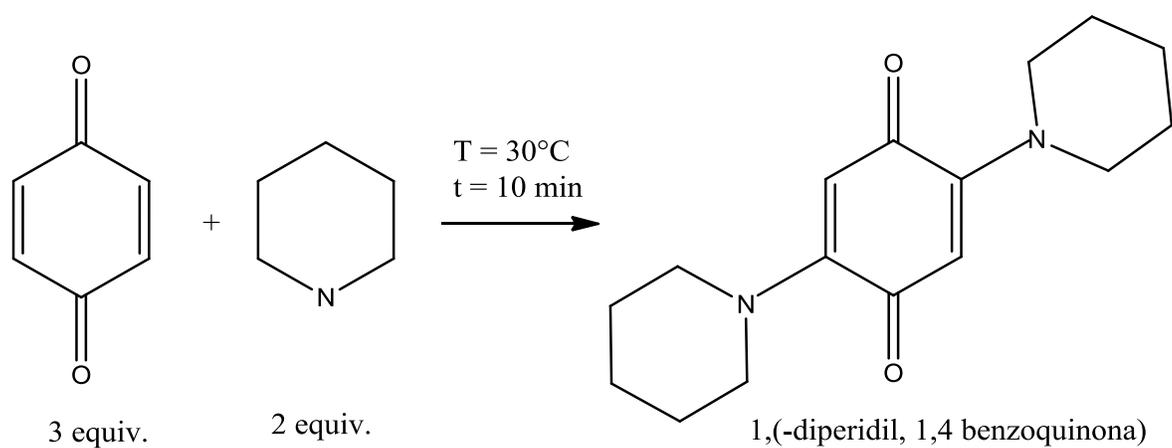
La piperidina a concentración menor de 0,1 M tiene una absorbancia máxima a longitud de onda de 500 a 550 nm. Cuando es más concentrada la piperidina la banda se desplaza a 550 nm, característica de los compuestos monosustituidos, disminuyendo la señal de las quinonas disustituidas.

Mientras que a altas concentraciones de piperidina (0,6 a 0,8 M) solo se observa una banda, a 370 nm, la perteneciente de la *p*-benzoquinona.

La relación adecuada para el desarrollo del color se obtiene con una relación molar 3:2 de *p*-benzoquinona-piperidina

El rango de estudio de concentración de estudio de concentración de *p*-benzoquinona es 2,7-21,6 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

La reacción que se da entre la piperidina y la *p*-benzoquinona es la siguiente:



Lo que se lee en UV-Vis es el compuesto resultante.

ANEXO 3, DETERMINACIÓN DE HIERRO EN SOLUCIÓN

Preparación de solución madre y estándares de hierro.

Solución madre:

- Colocar 20 mL de H_2SO_4 en 50 mL de agua.
- Disolver 1,404 g de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en la solución anterior.
- Añadir KMnO_4 0,1 N gota a gota hasta que persista el color rosado.
- Aforar la solución a 1000 mL con agua.

$$1,00 \text{ mL de solución} = 200 \mu\text{g de Fe}$$

Solución de hierro patrón:

- Tomar 50 mL de la solución madre y aforar a 1 L.

$$1,00 \text{ mL de solución} = 10 \mu\text{g de Fe}$$

Estándares, curva baja:

- Tomar 6 matraces de 100 mL y a cada uno por separado colocar 1,2,4,6,8,10 mL de la solución de hierro patrón. En cada matraz habrá:

$$10, 20, 40, 60, 80, 100 \mu\text{gFe}/100 \text{ mL}$$

Nota: Preparar blanco con agua.

- Agregar 1 mL de solución de hidroxilamina (10 g de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{Cl}$ en 100 mL de H_2O).

- Agregar 1 mL de solución de acetato de sodio (200 g de $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en 800 mL de H_2O) y diluir a 75 mL con agua destilada.
- Agregar 10 mL de la solución de o-fenantrolina (100 mg de $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{H}_2\text{O}$ en 100 mL de agua por agitación y calentamiento, sin hervir. Este calentamiento no es necesario si se añade a la solución 2 gotas de HCl concentrado).
- El volumen total hasta ese momento es de 85 mL. Completar a 100 mL el volumen y dejar reposar 10 minutos.

Lectura de las muestras de Fe^{+2} :

- Filtrar muestra (1 mL es suficiente)
- Agregar 1 mL de o-fenantrolina
- Agregar 1 mL de buffer de acetato de amonio (250 g de $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$) en 700 mL de ácido acético glacial HCOOH).
- Aforar a 10 mL, agitar.
- Leer el espectrofotómetro a 510 nm.
- Llevar un blanco con agua destilada.

Determinación de hierro total

Agregar una pizca de ácido ascórbico a la muestra, dejar reposar y leer a 510 nm. Por diferencia de la lectura de hierro total con la lectura a Fe^{+2} deducir el contenido de Fe^{+3} .

Estándares de curva alta de Fe^{+2}

- Tomar 10, 20, 30, 40, 50 mL de la solución de hierro patrón, en cada matraz habrá:

$100, 00, 300, 400, 500 \mu\text{g}/100 \text{ mL}$

- Agregar 1 mL de hidroxilamina a cada uno de los estándares.
- Agregar 1 mL de acetato de sodio.
- Agregar 10 mL de fenantrolina.
- Completar a 100 mL
- Leer el espectrofotómetro a 510 nm.

ANEXO 4, DETERMINACIÓN DE NITRATOS EN UV-Vis

El ión nitrato es el estado más oxidado en el ciclo del nitrógeno, bajo condiciones oxidativas favorables tiende a ser mayor su concentración frente a los demás iones del ciclo del nitrógeno razón por la cual si determinación favorece un análisis ecológico del sistema.

La técnica de determinación de nitratos mediante espectrofotometría UV presenta la ventaja frente a su homóloga 'reducción por la columna de cadmio' en el sentido de que es económica y sencilla de realizar, favoreciendo la entrega pronta de resultados con niveles de confiabilidad favorables. Sin embargo, presenta desventajas de cuando existe materia orgánica en altas concentraciones, por lo que la muestra debe de ser filtrada.

Se fundamenta en la absorción de la longitud de onda del ión nitrato (NO_3^-) a 220 nm, sin embargo la materia orgánica puede generar interferencias, por lo cual se debe de leer también a 275 nm, donde la absorbancia del haz de luz se da por el contenido de materia orgánica y no por el N- NO_3 ; al realizar la diferencia de la lectura de absorbancia en las dos longitudes de onda el resultado obtenido representa la concentración de nitratos (N- NO_3). Se hace necesario acidificar la muestra con HCl 0,1 N, cuando la alcalinidad es mayor a 500 $\text{mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ con el fin de prevenir interferencias por las altas concentraciones de hidróxidos o carbonatos presentes en la muestra. Por último cabe destacar que la presencia de cloro no afecta a la lectura de la muestra.

EL objetivo de esta técnica es determinar concentraciones de nitratos reportados como ppm-N- NO_3 (mgL^{-1}) en agua.

Equipo:

Bomba de vacío, filtro de nitrocelulosa con diámetro de poro de 0,45 μm , tubos de ensayo de 25x100 mm. Celda de cuarzo de 1 cm de longitud, espectrofotómetro UV-Vis.

Reactivos:

Agua desionizada, agua destilada, ácido clohídrico 0,1 N, solución stock de nitratos (N- NO_3), solución patrón de nitratos (N- NO_3).

Pretratamiento de la muestra:

Filtrar con filtros de nitrocelulosa toda muestra a analizar. En caso de tener muestras que posean una alcalinidad mayor a $500 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ agregar 1 mL de solución de HCl 0,1 N.

Solución stock de nitratos (N-NO₃):

- En un crisol, agregar 1 g de KNO₃.
- Secar en horno a 120°C durante mínimo 3 horas o a 60°C durante mínimo 3 horas.
- Pesar 326,2 mg de KNO₃ y aforar a un litro con agua desionizada (esta solución tiene una concentración de 200 ppm de N-NO₃).

Solución patrón de nitratos (N-NO₃):

- Tomar 10 mL de la solución stock y aforar a 100 mL con agua desionizada (esta solución tiene una concentración de 20 ppm de N-NO₃).

Preparación de la curva de calibración

Para preparar la curva de calibración de N-NO, se debe de tomar alícuotas determinadas de la solución patrón y diluirlas con agua desionizada, con el fin de obtener 5 concentraciones que se encuentren entre 0-10 ppm (mgL^{-1}) de 0-10 ppm (mgL^{-1}) de N-NO₃, en la siguiente tabla se especifica el volumen de solución patrón necesaria y la concentración en ppm de N-NO₃. Esta curva debe de renovarse cada dos meses.

Preparación de curva de calibración de nitratos (NO ₃ ⁻)		
Concentración (ppm) NO ₃ ⁻	Volumen de solución patrón (mL)	Aforo (mL)
0,5	2,5	100
2	10	100
5	25	100
7	35	100
10	50	100

Análisis de muestras:

- Tomar 10 mL de muestra

- Colocar muestra en la celda de cuarzo
- Leer a 220 nm y registrar el valor
- Leer a 275 nm y registrar el valor

Se debe de restar la absorbancia obtenida a 285 nm a la absorbancia obtenida a 220 nm, (Fig.42). Se usa como blanco agua destilada.

Cálculos:

Para determinar la concentración de N-NO₃ en la muestra, reemplazar la diferencia de absorbancia leída en la ecuación de la recta obtenida en la curva de calibración.

$$\text{ppm N} - \text{NO}_3 = \frac{\overline{abs} - b}{m}$$

Donde:

abs: Absorbancia corregida, la cual es conveniente es equivalente a $\overline{abs} = \text{abs} (220 \text{ nm})$.

Los valores de *b* y de *m* que se toman son respecto a la ecuación de la línea de nitratos (la de 220 nm) no sobre la de materia orgánica (285 nm).

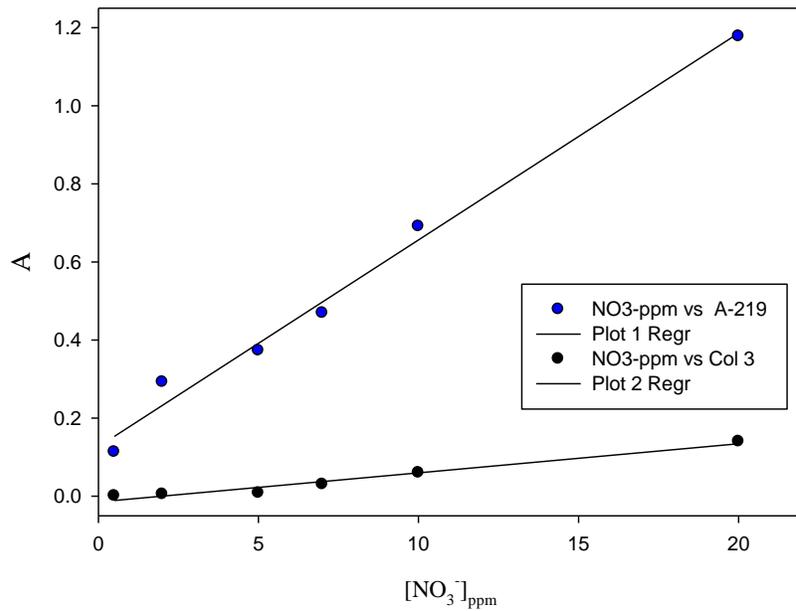


Figura 42. Curva de calibración de cuantificación de nitratos. Curva de nitratos ◆, curva de materia orgánica ■

Fuente:

Estándar Methods 1992. Examination of water and wastewater. Method 4500-B. American Public Health Association. Washington D.C.